

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-156795  
(43)Date of publication of application : 31.05.2002

---

(51)Int.CI. G03G 9/09  
G03G 9/08  
G03G 15/20

---

(21)Application number : 2001-265873 (71)Applicant : CANON INC  
(22)Date of filing : 03.09.2001 (72)Inventor : ONO MANABU  
TOSAKA EMI  
KATSUTA YASUSHI

---

(30)Priority  
Priority number : 2000266065 Priority date : 01.09.2000 Priority country : JP

---

## (54) DRY TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dry toner which is superior in color reproducibility, gradation property, light resistance and electrification characteristics and moreover, having proper matching with an image forming device.

**SOLUTION:** The dry toner contains at least a binder resin, a quinacridon coloring agent and a monoazo coloring agent. The total content of the quinacridon coloring agent and the monoazo coloring agent in the toner ranges from 1 to 20 mass% with the mass ratio of the contents of quinacridon coloring agent: monoazo coloring agent =25:75 to 75:25. Average circularity of the toner measured by a flow type particle image measuring device is 0.950.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-156795

(P2002-156795A)

(43)公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5	15/20	1 0 1 2 H 0 3 3
15/20	1 0 1		1 0 4
	1 0 4	9/08	3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O.L (全32頁)

(21)出願番号	特願2001-265873(P2001-265873)
(22)出願日	平成13年9月3日(2001.9.3)
(31)優先権主張番号	特願2000-266065(P2000-266065)
(32)優先日	平成12年9月1日(2000.9.1)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者	大野 学 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(72)発明者	登坂 恵美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(74)代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】乾式トナー及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】色再現性、階調性、耐光性及び帯電特性に優れ、更には画像形成装置とのマッチングを良好なものとする乾式トナーを提供することにある。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、キナクリドン系着色剤及びモノアゾ系着色剤を含有する乾式トナーであつて、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量が1～20質量%で、含有量の質量比率が、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25：75～75：25であり、且つ、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの平均円形度が0.950以上であることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、キナクリドン系着色剤、モノアゾ系着色剤及びワックス成分を含有する乾式トナーであって、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量が1～20質量%で、含有量の質量比率が、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25:75～75:25であり、且つ、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの平均円形度が0.950以上であることを特徴とする乾式トナー。

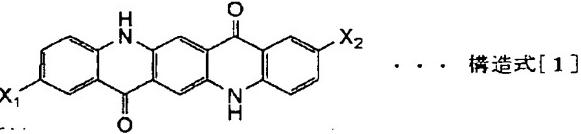
【請求項2】 キナクリドン系着色剤が、下記構造式[1]で示される顔料組成物であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

## 【化1】



[R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミド基、アニリド基、スルホニル基、及びスルファモイル基の群から選ばれる置換基を示す。]

R<sub>4</sub>は、—OH、—NH<sub>2</sub>、



... 構造式[1]

[X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、及びアルコキシ基の群から選ばれる置換基を示す。]

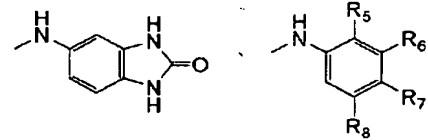
【請求項3】 モノアゾ系着色剤が、下記構造式[2]で示される顔料組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乾式トナー。

## 【化2】

... 構造式[2]

20 れる置換基を示し、

## 【化3】



(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、及びニトロ基の群から選ばれる置換基を示す。)の群から選ばれる置換基を示す。]

【請求項4】 キナクリドン系着色剤が、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 202、又はC. I. Pigment Violet 19(それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による)の群から選ばれるいづれかであることを特徴とする請求項1乃至3のいづれかに記載の乾式トナー。

【請求項5】 モノアゾ系着色剤が、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 31、C. I. Pigment Red 146、C. I. Pigment Red 147、C. I. Pigment Red 150、C. I. Pigment Red 176、C. I. Pigment Red 184、又はC. I. Pigment Red 269(それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による)の群から選ばれるいづれかであることを特徴とする請求項1乃至4のいづれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 キナクリドン系着色剤、及び／又はモノアゾ系着色剤が、ロジン化合物で処理されていることを

特徴とする請求項1乃至5のいづれかに記載の乾式トナー。

【請求項7】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径D<sub>1</sub>(μm)が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.950～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項1乃至6のいづれかに記載の乾式トナー。

【請求項8】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャッタグラムにおいて、円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいづれかに記載の乾式トナー。

【請求項9】 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断層面観察において、(1)フロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の円相当重量平均径D<sub>4</sub>(μm)に対し、0.9≤R/D<sub>4</sub>≤1.1の関係を満たす長径R(μm)を有するトナー粒子の断層面を20箇所選び出し、(2)選び出したトナー粒子の断層面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造のうち、最も大きいものの長径rをそれぞれ計測し、(3)求められたr/Rの相加平均値(r/R)s.t

が、 $0.05 \leq (r/R) st \leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項10】 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断層面観察において、トナー粒子の表面には、四酸化ルテニウム( $RuO_4$ )及び／又は四酸化オスミウム( $OsO_4$ )による電子染色法によって識別される材料による薄層が形成されており、そのトナー内部方向には結着樹脂とワックス成分が存在し、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡錘状に分散していることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項11】 トナーを平滑な表面を有するトナー平板に $25^{\circ}\text{C}$ 雰囲気下で圧縮成型した後に測定される平板表面の水に対する接触角 $\theta_{25}$ と、該トナー平板を $100^{\circ}\text{C}$ で2分間の加熱処理を行った後に測定される平板表面の接触角 $\theta_{100}$ が、 $3^{\circ} \leq \theta_{100} - \theta_{25} \leq 15^{\circ}$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項12】 乾式トナーが、フルカラー画像形成時にマゼンタ色のトナー像の形成に供されるマゼンタトナーであることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項13】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程と、加熱加圧手段により転写材上のトナー像を加熱加圧定着して転写材に定着画像を形成する定着工程とを有する画像形成方法であり、前記加熱加圧手段は、(i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と、該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加熱部材とを有し、(ii) 転写材上のトナー像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が $0 \sim 0.025\text{mg/cm}^2$ (転写材の単位面積基準)であり、(iii) 前記ニップ部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加熱部材によって転写材上のトナー像を加熱加圧するものであり、

且つ、トナー像を形成するトナーが、少なくとも結着樹脂、キナクリドン系着色剤及びモノアゾ系着色剤を含有する乾式トナーであって、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量は1～20質量%で、含有量の質量比率が、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25:75～75:25であり、且つ、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの平均円形度が0.950以上であることを特徴とする画像形成方

法。

【請求項14】 静電潜像担持体又は中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する転写工程の際に、トナー像を転写材上に静電転写させるための転写装置が、該転写材を介して静電潜像担持体又は中間転写体に当接することを特徴とする請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項15】 加熱体を内部に有する円筒状の加熱ローラーを回転加熱部材とし、該加熱ローラーの表面に定着残余のトナーを除去するためのクリーニング部材と転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設されていない、熱ローラー方式の加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項13又は14に記載の画像形成方法。

【請求項16】 支持体に固定支持させた加熱体を内部に有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムを回転加熱部材とし、該エンドレスフィルムを介してトナー画像を加熱加圧する、フィルム方式の加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項13又は14に記載の画像形成方法。

【請求項17】 磁界発生手段を内部に有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱する発熱層を有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムからなる加熱体を回転加熱部材とする、電磁誘導方式の加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項13又は14に記載の画像形成方法。

【請求項18】 転写材上のトナー画像との接触面にオフセット防止用液体の塗布がなされていない加熱加圧手段を用いることを特徴とする請求項13乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 トナーが、請求項2乃至12のいずれかに記載の乾式トナーであることを特徴とする請求項13乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられる乾式トナー、及び画像形成方法に関するものである。詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等に利用し得る画像記録装置に用いられる乾式トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接あるいは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧、或いは溶剤蒸気により定着し、定着画像を得るもの

である。また、トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の転写残余のトナーを除去するための工程が設けられ、上述の工程が繰り返される。

【0003】また、特にフルカラーの画像形成においては、一般的に静電潜像をマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーを使用して現像し、各色のトナー画像を重ね合わせることにより多色画像の再現を行っている。

【0004】近年、上記の如き電子写真法を用いた画像形成装置の利用分野は、単にオリジナル原稿を複写するための複写機というだけでなく、コンピューターの出力としてのプリンター、或いは個人向けのパーソナルコピー、更には普通紙ファックス等へと急速に発展を遂げつつあり、多種多様な要求が高まっている。また、複写機についても、デジタル化による高機能化が進んでいる。特に、画像形成装置部分の小型化、高速化及びカラー化は著しく、更には高信頼性や高解像度に対しても強く要求されつつある。例えば、当初、200~300 dpi (dot per inch) であった解像度は400~1200 dpi、更には2400 dpiとなりつつある。

【0005】上記の如き要求に対し、画像形成装置は種々の点で機能性の高い部材を用いることで、より簡素な構成要素で設計されるようになってきている。その結果、トナーに要求される機能性もより高度になり、トナーの性能向上が達成出来なければ、より優れた画像形成装置が成り立たなくなってきたのが実状である。

【0006】例えば、近年、静電潜像担持体又は中間転写体上のトナー像を転写材上に静電転写させるための転写装置には、画像形成装置の小型化やオゾンの発生防止等の観点より、外部より電圧を印加したローラー状の転写部材を該転写材を介して静電潜像担持体又は中間転写体に当接する、所謂当接転写手段を行うための当接転写装置が用いられる場合が増えている。

【0007】このような当接転写装置に対しては、トナーの粒子形状を球形化することで転写性や装置から受けた機械的ストレスに対する耐性を高めることが有効である反面、トナー粒子の比表面積や体積が小さくなるため、トナー粒子内部の着色剤の分散性が転写性や転写装置とのマッチングに予想以上の影響を及ぼす結果となつた。

【0008】一方、トナー画像を定着するための定着装置には、一般には回転加熱部材としての加熱ローラーと、回転加圧部材としての加圧ローラー（以下、両者を合わせて定着ローラーと称す）とを用いた熱ローラー方式の加熱定着手段が用いられているが、画像形成をより高速で行う場合には、高い加圧力を加えながら、瞬時に多くの熱エネルギーを必要とする。このため、定着装置の大型化や起動時の予熱時間が長く必要になるといった好ましくない事態を生じている。これらの観点より、上

記の如き画像形成装置に用いられるトナーには、加熱時に高いシャープメント性を呈することが好ましい。また、この様なトナーは低温定着性だけでなく、フルカラー画像形成時の混色性にも優れるため、得られる定着画像の色再現範囲を広げることも可能となっている。

【0009】しかしながら、上記の如きトナーは、一般に定着ローラーとの親和性が高いため、定着時に定着ローラー表面に転移するオフセット現象を生じ易い傾向にあり、特に、転写材上にイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及びブラックトナーによる複数のトナー層が形成されるカラー画像形成時には顕著に発生する。

【0010】これに対し、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えば、定着ローラーの表面材質にシリコーンゴムやフッ素系樹脂の如きトナーに対して離型性の優れた材料を用いた上で、更にオフセット現象と定着ローラー表面の劣化を防止することを目的としてオフセット防止用液体の薄膜で定着ローラー表面を被覆することが行なわれている。

【0011】しかしながら、上記の如き方法はオフセット現象を防止する点では極めて有効であるものの、

(1) オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になり、小型で安価な画像形成装置を設計する上での阻害因子となっている；(2) 塗布したオフセット防止用液体が加熱時に定着ローラー中に滲み込み、定着ローラーを構成している各層間の剥離を誘発し、結果的に定着ローラーの寿命を短かくしてしまう；(3) 得られる定着画像にオフセット防止用液体が付着する為、ベタ付き感を生じたり、特にプレゼンテーション用としてオーバーヘッドプロジェクターに利用されるトランスペアレンシーフィルムを転写材とした場合には透明性が損なわれるため、所望の色再現性が得られない；(4) オフセット防止用液体が画像形成装置内を汚染する、等の弊害を生じてしまう。

【0012】ところで、上記の如き画像形成装置に用いられる転写材も多様化している。例えば、転写材として用いられる紙の種類としては、その坪量の差のみならず、原材料や填料の材質や含有量が異なっているのが現状である。これらの転写材の中には、構成材料が脱離し易いものや定着装置の構成部材に付着し易いものが含まれていたりするなど、転写材の品質は様々である。これらの転写材から定着装置が受ける影響は大きく、定着装置の小型化や長寿命化を困難なものとしている。

【0013】また、転写材由来の汚染物質とトナーとが塊状となって定着ローラー上に固着し、定着装置の性能低下を引き起したり、その固着物が剥がれることによって定着画像の品質を損なうといった問題が発生していた。

【0014】具体的には、一度使用した紙を脱墨して得られる再生パルプを用いた再生紙が環境保護等の観点か

ら広く使用されるようになってきている。しかし、再生紙には種々の夾雜物を含有することが多く、例えば、特開平3-28789号公報、特開平4-65596号公報、特開平4-14715-2号公報、特開平5-100465号公報、及び特開平6-35221号公報等に再生紙に関する技術が開示されているように、上記の如き画像形成装置での使用を可能とするためには再生紙中の夾雜物の含有量や構成を特定する必要がある。

【0015】現在、一般事務等で用いられる再生紙では、新聞古紙などの再生パルプの配合率が70%を超えており、今後益々その配合量は増えることが予想され、上記の如き問題の原因となることが懸念される。更に、加熱ローラーの表面に定着残余のトナー等を除去するためのクリーニング部材や、転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設された場合には、特に新聞や雑誌の如き中質古紙を原料にした再生紙から脱離した紙粉中に含まれる中質系パルプ纖維によって定着ローラーの表面に傷や削れが発生したり、クリーニング部材や分離部材の機能が著しく低下することが確認されている。上記の如き現象は、定着ローラーへのオフセット防止用液体の塗布量が少ない定着装置、又はオフセット防止用液体の塗布がなされていない定着装置を用いた場合に重大な問題となる傾向にある。

【0016】上記したように、定着装置の定着ローラーの表面にオフセット防止用液体を塗布することは非常に有用である反面、種々の問題点を有している。

【0017】最近の小型化や軽量化といった画像形成装置に求められる要求や得られる定着画像の品質を考慮すると、オフセット防止用液体を塗布するための補助的装置を除くことが好ましい。

【0018】この様な状況下、トナーの加熱加圧定着に関する技術開発は必須となっており、これらに対していくつかの方策が提案されている。

【0019】従来、オフセット防止用液体の供給装置を用いず、トナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考え方から、トナー中に低分子量のポリエチレンやポリプロピレンの如きワックス成分を添加する方法が多數提案されている。ところが、充分な効果を発現するためには上記の如きワックス成分をトナー中に大量に添加する必要があり、その場合、感光体へのフィルミングやキャリアやスリープなどのトナー担持体の表面の汚染を生じ、画像劣化等の新たな問題を生じる。また、該ワックス成分の添加量を少量とした場合には、若干量のオフセット防止用液体を供給する装置、もしくは巻き取り式のクリーニングウェブやクリーニングパットの如き補助的なクリーニング部材を併設する必要を生じる。特にフルカラー画像形成時において、転写材としてトランスペアレンシーフィルムを用いた際にはワックス成分の高結晶化や結着樹脂との屈折率差の原因のため、定着画像の透明性やヘイズ（曇り）が悪化する問題は解

消されないままとなっている。

【0020】また、特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭62-14166号公報、特開平1-109359号公報、特開平2-79860号公報、及び特開平3-50559号公報等には、トナー中にワックス成分を含有させる技術が開示されているが、単にトナー中にワックス成分を含有せしめるだけでは、トナーに求められる諸特性を高度に向上することは困難であり、加熱加圧定着方法を用いた画像形成装置とのマッチングも十分なものとはならない。

【0021】ところで、当該技術分野において、カラートナー画像の色再現性を向上させることを目的として、種々の顔料や染料を着色剤として用いることが知られている。

【0022】特にマゼンタトナーにおいては、イエロートナーとにより人間の視覚感度が高い赤色を再現するために重要であるばかりか、例えば、複雑な色調を持つ人物像の肌色を再現する際には優れた現像性も要求される。また、シアントナーとはビジネスカラーとして使用頻度の高い青色の2次色再現を達成されなければならない。

【0023】従来より、マゼンタトナーには、キナクリドン系着色剤、チオインジゴ系着色剤、キサンテン系着色剤、モノアゾ系着色剤、ペリレン系着色剤、及びジケトピロロピロール系着色剤等を単独又は混合して用いることが知られている。

【0024】例えば、特公昭49-46951号公報には2,9-ジメチルキナクリドン顔料、特開昭55-26574号公報にはチオインジゴ系顔料、特開昭59-57256号公報にはキサンテン系染料、特開平11-272014号公報にはモノアゾ系顔料、特開平2-210459号公報にはジケトピロロピロール系顔料、また、特公昭55-42383号公報にはアントラキノン系顔料を用いたトナーが提案されている。

【0025】しかしながら、これらの着色剤は、マゼンタトナーに要求される全ての条件を満たしているわけではなく、トナーの色調、耐光性、帶電特性、更には画像形成装置とのマッチングの何れかに改善の余地を残していた。

【0026】また、用いる着色剤の帶電特性に起因し、良好な負荷電性を得ることが出来ず、画像形成時に現像装置等からトナーの飛散を生じ、これが画像形成装置内に付着汚染するといった問題にも配慮する必要があった。

【0027】特開平1-22477号公報ではキナクリ

ドン系有機顔料とキサンテン系染料を併用、また、特開平2-13968号公報ではキナクリドン系及びメチル系着色剤を併用することにより、鮮明なマゼンタ色のトナーが得られ、トナーの帯電性や耐光性が向上し、更にはシリコーンゴムローラーの如き定着ローラーへの染色を防止する方法が開示されている。更に、特開昭62-291669号公報（対応米国特許No. 4777105号明細書）には混晶状態のキナクリドン顔料を用いるトナーが提案されている。

【0028】また、特開2000-18114号公報ではジメチルキナクリドンと負帯電性又は弱帯電性の赤色顔料により製造された調色顔料を用いたトナーが提案されている。

【0029】一方、特開平11-52625号公報ではC. I. Pigment Red 48類に分類される赤色顔料とL\* a\* b\* 表色系においてb\* 値が-5以下であるクリドン系顔料等の赤色顔料を全顔料に対して、2~30質量%の混合比率で併用することにより、良好なマゼンタ色のトナーが得られ、トナーの帯電特性や耐光性が向上し、更には定着ローラーへの耐熱性を改善させる方法が開示されている。

【0030】しかしながら、上記に挙げた着色剤を含有するトナーは何れも、着色剤が当接転写性や加熱加圧定着性に与える影響に対して殆ど考慮されておらず、特に、転写材として再生パルプの配合率が70%を超える再生紙を用いた場合や転写材上に形成された複数のトナー層を一度に定着しなければならないカラー画像形成時や定着ローラーへのオフセット防止用液体の塗布量が少ない定着装置、又はオフセット防止用液体の塗布がなされていない定着装置を用いた場合に対しては何ら考慮されていない。

【0031】上記に挙げたように、当接転写方法や加熱加圧定着方法を用いた画像形成装置のシステム設計について、トナーに用いられる着色剤を含め、包括した統括的対応について未だ十分なものはない。

#### 【0032】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、係る従来技術の問題点を解決し、色再現性、階調性、耐光性及び帯電性に優れ、更には画像形成装置とのマッチングを良好なものとする乾式トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0033】本発明の目的は、高解像度で高精細の定着画像を入手し得る乾式トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0034】本発明の目的は、良好な定着状態の定着画像を入手し得る乾式トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。特に、オフセット防止液体の塗布量が少ない加熱加圧手段、又はオフセット防止液体の塗布が全くなされていない加熱加圧手段を有する加熱加圧定着装置を用いても、該加熱加圧定着装置の

性能を長期にわたって損なうことなく、種々の転写材への適応を可能とした乾式トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0035】本発明の目的は、色再現性に優れ、ベタ付き感のない高品位なフルカラーの定着画像入手し得る画像形成方法、及びトランスペアレンシーフィルム上に透明性に優れた定着画像を形成し得る乾式トナー、及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

#### 【0036】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、キナクリドン系着色剤、モノアゾ系着色剤、及びワックス成分を含有する乾式トナーであって、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量が1~20質量%で、含有量の質量比率が、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25:75~75:25であり、且つ、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの平均円形度が0.950以上であることを特徴とする乾式トナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0037】特に、加熱加圧手段により転写材上のトナー画像を加熱加圧定着して転写材に定着画像を形成する画像形成方法において、前記加熱加圧手段が、(i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加圧部材を有し、(ii) 転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止液体の消費量が0~0.025mg/cm<sup>2</sup>（転写材の単位面積基準）に設定されており、(iii) 前記ニップ部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加圧部材によって転写材上のトナー画像を加熱加圧する画像形成方法に好適に用いられる乾式トナー、及び、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0038】本発明者等は、上記に鑑み、鋭意検討の結果、少なくともキナクリドン系着色剤、モノアゾ系着色剤及びワックス成分を含有する乾式トナーにおいて、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量と各々の含有量の質量比率を特定した乾式トナーを用いることによって、トナーの色調、耐光性、帯電性に優れ、更には加熱加圧定着器等の画像形成装置とのマッチングを良好なものとし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0039】また、静電潜像担持体又は中間転写体上のトナー像を転写材上に転写する転写工程の際に、トナー像を転写材上に静電転写させるための転写装置が、該転写材を介して静電潜像担持体又は中間転写体に当接する転写手段に、上記の如き乾式トナーを適応することで、種々の転写材への適応を可能とし、優れたカラー画像を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0040】更には、オフセット防止液体の塗布量が少ない加熱加圧手段、又はオフセット防止液体の塗布が全

くなされていない加熱加圧手段を有する加熱加圧定着器に、上記の如き乾式トナーを適応することで、該加熱加圧定着器の性能を長期にわたって損なうことなく、種々の転写材への適応を可能とし、優れた定着画像を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0042】本発明の乾式トナーは、少なくとも結着樹脂、キナクリドン系着色剤、モノアゾ系着色剤及びワックス成分を含有する乾式トナーであって、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量が1～20質量%で、含有量の質量比率が、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25:75～75:25であり、且つ、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの平均円形度が0.950以上であることを特徴とするものである。

【0043】本発明者等は、鋭意検討の結果、トナー中の着色剤を上記の如く選択／配合することによって、トナーの現像性、色調、耐光性及び帶電性等をバランス良く改善し、更には加熱加圧定着器等の画像形成装置とのマッチングも良好なものとすることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0044】本発明者等の知見によれば、トナー粒子中にキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤を共存させることによって、トナー粒子中の着色剤の分散性が著しく改善される。これらの理由については必ずしも明らかではないが、本発明者等は、トナー粒子中に生じるキナクリドン系着色剤の再凝集をモノアゾ系着色剤が抑制することによって、それらの着色剤自身が元來有している能力を大幅に發揮出来る状況を作り出していることに起因すると考えている。即ち、トナー粒子中に一次粒子の構造が類似するキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着

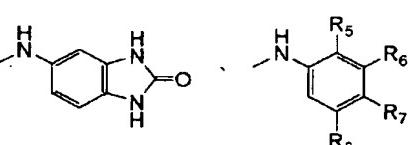


[R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミド基、アニリド基、スルホニル基、及びスルファモイル基の群から選ばれる置換基を示す。]

R<sub>4</sub>は、—OH、—NH<sub>2</sub>、

40 れる置換基を示す。

## 【化6】



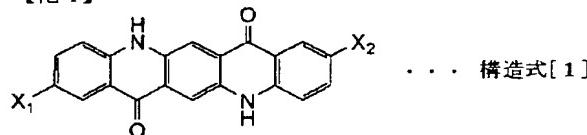
(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、及びアミド基の群から選ばれる置換基を示す。) の群から選ばれる置換

色剤を混在させることによって、それぞれの顔料組成物自身の再凝集が抑制されると共に、両顔料組成物間の相互作用に基づく共存効果により、両顔料組成物間での比較的緩やかな再凝集状態が生み出される。これによって、トナー粒子に望ましい発色性や帶電性が付与され、更には当接転写性や加熱定着性への影響を最小限のものとすることが可能となったものだと推定している。

【0045】本発明に係るキナクリドン系着色剤としては、下記構造式〔1〕で示される顔料組成物が挙げられ、これらを単独、もしくは併用して用いることが出来る。

## 【0046】

## 【化4】



... 構造式〔1〕

20 [X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、及びアルコキシ基の群から選ばれる置換基を示す。]

【0047】これらの中でも、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 202、又はC. I. Pigment Violet 19（それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による）が、色相や耐光性といった物理的安定性の観点から好ましく用いられる。

【0048】一方、本発明に係るモノアゾ系着色剤としては、下記構造式〔2〕で示される顔料組成物が挙げられ、これらを単独、もしくは併用して用いることが出来る。

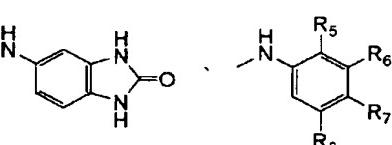
## 【0049】

## 【化5】

... 構造式〔2〕

40 れる置換基を示す。

## 【化6】



基を示す。]

【0050】これらの中でも、上記構造式〔2〕中、R<sub>1</sub>は、—H、—Cl、—CH<sub>3</sub>、—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、—NO<sub>2</sub>、—

$\text{COOCH}_3$ で、 $R_2$ は、 $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2OC_6H_4NO_2$ 、 $-SO_2OC_6H_4CO_2CH_3$ 、 $-SO_2N(C_2H_5)_2$ 、 $-CONHC_6H_5$ 、 $-CONHC_6H_4-CONH_2$ 、 $=CON-H-C_6H_3-C-l_2$ 、 $=C-O-NH_2$ 、 $-SO_2CH_2C_6H_5$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ で、 $R_3$ は、 $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NHCH_3$ 、 $-NHCO_2C_6H_5$ の群から選ばれる置換基であることが好ましく、また、 $R_5 \sim R_8$ は、 $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-NO_2$ 、 $-NHCO_2CH_3$ の群から選ばれる置換基であることが好ましい。特に、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 31、C. I. Pigment Red 146、C. I. Pigment Red 147、C. I. Pigment Red 150、C. I. Pigment Red 176、C. I. Pigment Red 184、又はC. I. Pigment Red 269（それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による）が、上記キナクリドン系着色剤の再凝集抑制による分散性の改善、更には発色性や帶電性の向上等の点から好ましく用いられる。

【0051】本発明の乾式トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量は1～20質量%、好ましくは3～10質量%であって、且つ、両者の含有量の質量比率は、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25：75～75：25を満足するように配合される。

【0052】トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の総含有量が1質量%未満の場合は、着色剤としての機能を十分に果たすことが出来ない。また、20質量%を超える場合には、トナー粒子中での着色剤の存在状態が過剰となり、キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の共存効果が消失し、着色剤の再凝集が進行するため、透明性や帶電特性に悪影響を及ぼすようになるばかりか、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じるようになる。

【0053】また、キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の含有量の質量比率が、キナクリドン系着色剤：モノアゾ系着色剤=25：75～75：25の範囲外である場合には共存効果が消失するばかりか、モノアゾ系着色剤の含有比率が75質量%を超える場合には、耐光性等に新たな問題を生じる。

【0054】更に、本発明に係るキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤は、従来公知の方法により、その表面を処理することが出来るが、特にロジン化合物による処理が着色剤の再凝集を防止し、トナー粒子中での着色剤の分散性が向上し、更にはトナーの帶電性を好ましい状態にすることが出来るので、上記の如き特性が一層改善される。

【0055】本発明に係るキナクリドン系着色剤とモノ

アゾ系着色剤を好ましく処理出来るロジン化合物としては、トール油ロジン、ガムロジン、ロッドロジン等の天然ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン等の変性ロジン、スチレンアクリルロジン等の合成ロジン、更には、上記ロジンのアルカリ金属塩やエステル化合物を挙げることが出来る。

【0056】特に、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸、レボピマール酸、及びパラストリン酸、及びこれらのアルカリ金属塩やエステル化合物が結着樹脂との相溶性の観点から好ましく、顔料組成物の分散性を改善し、トナーの発色性が向上する。また、転写材との接着性にも優れる為、本発明に係るオフセット防止液体を殆ど塗布しない加熱加圧手段とのマッチングが良好であり、好ましく用いられる。

【0057】上記の如きロジン化合物により、着色剤を処理する方法としては、(1) ロジン化合物と着色剤を乾式混合した後、必要に応じて溶融混練等の熱処理を施す乾式混合法、(2) 着色剤製造時の着色剤の合成溶液中にロジンのアルカリ水溶液を加えた後、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、又はマンガン等のレーキ金属塩を添加し、ロジンを不溶化することで着色剤表面に被覆処理を施す湿式処理法、等が挙げられる。

【0058】着色剤中にロジン化合物を1～40質量%、好ましくは5～30質量%、より好ましくは10～20質量%含有させることによって、上記の如き特性を一層良好なものとすることが出来る。

【0059】本発明の乾式トナーは、フロー式粒子像測定装置で計測される平均円形度が0.950以上であって、好ましくは該フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径D1 ( $\mu m$ ) が2～10  $\mu m$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.950～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満となるようにトナーの粒子形状を精密に制御することにより、トナーの帶電特性がバランス良く改善されるので、トナーの現像特性や転写特性が格段に向上する。

【0060】特に、静電潜像担持体や中間転写体上に現像されたトナー像を転写材上に転写する転写工程の際に、トナー像を転写材上に静電転写させるための転写装置が、該転写材を介して静電潜像担持体や中間転写体に当接する所謂当接転写方式を実施する画像形成装置とのマッチングに改善効果を示す。

【0061】しかしながら、上記の如き形状分布を呈するトナー粒子は、一般に比表面積や体積が小さくなる傾向があり、従来、キナクリドン系着色剤のように針状結晶を呈する顔料組成物を添加した場合、針状結晶の先端部等がトナー粒子の表面近傍に偏在したり、また、甚だしい場合には、再凝集体が粒子表面に沿って配列したよ

うな状態となり、トナー粒子の表面抵抗や帯電特性に悪影響を及ぼし、現像特性や転写特性を低下させるばかりか、静電潜像担持体や中間転写体、更には転写装置との接触面において汚染や削れといった問題を生じた。

【0062】また、加熱加圧定着器に対しては、特に、転写材上のトナー画像との接触面にオフセット防止用液体の塗布量が少ない加熱加圧定着手段を用いる場合に影響が見られ、連続で多数枚プリントアウトを繰り返したり、転写材上に複数のトナー層が形成されるカラー画像を定着する際に定着装置が急激に温度低下を引き起こすような際に、定着画像表面に「画像剥がれ」と称される直径2mm程度の定着不良を数ヶ所にわたって生じる。この際、加熱加圧定着手段にも、剥がれ落ちた定着画像の微小な破片がオフセットするため、加熱加圧定着手段に重大な問題を生じる。特に上記の如き画像剥がれは、後述する、(1) 内部に加熱体を有する円筒状の加熱ローラーを回転加熱部材とし、該加熱ローラーの表面に定着残余のトナーを除去するためのクリーニング部材と転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設されていない熱ローラー方式の加熱加圧手段、(2) 内部に支持体に固定支持させた加熱体を有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムを回転加熱部材とし、該エンドレスフィルムを介してトナー画像を加熱加圧するフィルム方式の加熱加圧手段、(3) 内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱する発熱層を有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムからなる加熱体を回転加熱部材とする電磁誘導方式の加熱加圧手段、を用いる場合に顕在化する。

【0063】しかしながら、本発明の乾式トナーでは、キナクリドン系着色剤と共にモノアゾ系着色剤を所定量共存させることによって、キナクリドン系着色剤の再凝集を抑制することができる、上記の如き問題を事前に予防することができる。

【0064】また、本発明の乾式トナーは、トナー粒子中の着色剤を上記の如く選択/配合すると共に、トナー粒子の形状分布を上記の如く精密に制御することにより、トナー粒子の円相当個数平均径D<sub>i</sub>(μm)を2～10μmと小粒径化しても、帯電特性や転写特性を悪化させることができないので、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパターンの現像での再現性が良好なものとなる。また、トナーの円形度頻度分布の平均円形度を0.950以上、好ましくは0.950～0.995、より好ましくは0.975～0.990とすることにより、従来では制御が困難であった小粒径を呈するトナーの帯電特性が大幅に改善されると共に、低電位潜像に対する現像能力も

格段に向上する。特に上記の如き傾向は、デジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合や中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラーの画像形成の際に非常に有効で、画像形成装置とのマッチングも良好なものとなる。

【0065】更に、本発明の乾式トナーは、トナーの円形度頻度分布の円形度標準偏差を0.040未満、好ましくは0.035未満、より好ましくは0.015以上0.030未満とすることにより、現像性に関する問題を大幅に改善することが出来る。

【0066】また、円形度頻度分布の平均円形度が0.950未満のトナー粒子を1.5%以下にすることで、画像形成における現像効率が十分なレベルとなり画像形成も良好なものとなる。

【0067】上記の如きトナーの平均円形度、円形度標準偏差及び円形度0.950未満のトナー個数についての制御は、重合法によるトナーの製造方法において達成することが可能である。

【0068】本発明におけるトナーの円相当径、円形度及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡単な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置「FPIA-1000型」(東亜医用電子社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0069】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0070】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さと定義する。

【0071】本発明における円形度はトナーの凹凸の度合いを示す指標であり、トナーが完全な球形の場合に1.000を示し、表面形状が複雑になるほど、円形度は小さな値となる。

【0072】本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均径D<sub>i</sub>(μm)と粒径標準偏差S D<sub>d</sub>は、粒度分布の分割点iでの粒径(中心値)をd<sub>i</sub>、頻度をf<sub>i</sub>とすると次式から算出される。

【0073】

【数2】

$$\text{円相当個数平均径 } D_1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

$$\text{粒径標準偏差 } S_D = \left[ \sum_{i=1}^n (D_1 - d_i)^2 / \sum_{i=1}^{n-1} (f_i) \right]^{1/2}$$

## 【0074】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度Cと円形度標準偏差SDcは、粒度分布の分割点iでの円形度（中心値）をci、頻度をfc,iとするとき、次式から算出される。

## 【0075】

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{c,i}) / \sum_{i=1}^m (f_{c,i})$$

$$\text{円形度標準偏差 } S_D = \left[ \sum_{i=1}^m (C - c_i)^2 / \sum_{i=1}^{m-1} (f_{c,i}) \right]^{1/2}$$

【0076】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固体物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「UH-50型」（エスエムテー社製）に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものを用い、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上となる様に適宜冷却する。

【0077】トナーの形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000～1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0078】本発明において使用し得るワックス成分としては、具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス及びそれらの誘導体等が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコール等のアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸あるいはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることが出来る。

【0079】これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス、石油系ワックス、高級アルコール、若しくは、高級エステルを使用した場合に、現像性や転写性の改善効果が更に高くな

る。なお、これらのワックス成分には、トナーの帶電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていても良い。また、これらのワックス成分は、結着樹脂100質量部に対して1～30質量部使用するのが好ましい。

【0080】本発明に係るワックス成分は、透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナーの断層面観察において、該ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び／又は紡錘形で島状に分散されている。

【0081】本発明において、上記の如きワックス成分の分散状態は以下の様に定義される。すなわち、前述のフロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当重量平均径D<sub>4</sub>（μm）に対し、D<sub>4</sub>×0.9以上であり、D<sub>4</sub>×1.

以下の長径を有するトナーの断層面を20ヶ所選び出す。そして、選び出した各トナーの断層面の長径Rと、長径Rであるトナーの断層面中に存在しているワックス成分に起因する相分離構造の中で、最も大きいものの長径rを計測し、r/Rの相加平均値(r/R)s<sub>t</sub>を求める。得られたr/Rの相加平均値(r/R)s<sub>t</sub>が0.05≤(r/R)s<sub>t</sub>≤0.95を満たす分散状態にある場合、ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球形及び／又は紡錘形で島状の分散状態を有しているものとする。

【0082】上記のr/Rの相加平均値(r/R)s<sub>t</sub>が、0.05≤(r/R)s<sub>t</sub>≤0.95を満たす様にワックス成分を分散させることにより、キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の相互作用を強めることができるので、トナー粒子中の分散状態が良化し、トナーの帶電性の安定化に寄与することができる。また、ワックス成分をトナー粒子中に内包化させることでトナー表面の劣化や画像形成装置への汚染等を防止することができると共に、キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の相互作用をトナー粒子中で持続させることで、加熱加圧定着時にトナー粒子中からワックス成分が阻害されること無く、効率良く滲み出すことができる。

の定着性を良好なものとする。更に、 $r/R$  の相加平均値  $(r/R)_{st}$  が、 $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$  を満たす分散状態にある場合、良好な帶電性が維持され、ドット再現に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となるので好ましい。特に、加熱加圧定着時にはワックス成分が後述する加熱加圧手段に対して効率良く作用するため、加熱加圧手段に対する負荷が軽減されると共に低温定着性と耐オフセット性も良好なものとなる。

【0083】トナーの断層面を観察する方法としては、用いるワックス成分とその外周を構成する結着樹脂との結晶相と非晶相の微細構造の相違を利用して、重金属により一方の成分の電子密度を高めて材料間のコントラストを付ける電子染色法を用いることが好ましい。具体的には、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分に分散させた後、 $40^{\circ}\text{C}$  の雰囲気温度の中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_4$ )、また、必要により四酸化オスマニウム ( $\text{OsO}_4$ ) を併用して電子染色を施した後、ダイヤモンドナイフを備えたウルトラミクロトームを用いて薄片状のサンプルを切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてトナーの断面層形態を観察する。

【0084】代表的な一例を図5の(a)と(b)に示す。後述の実施例で得られたトナー粒子は、ワックス成分が結着樹脂で内包化されていることが観察された。

【0085】本発明に用いられるワックス成分としては、「ASTM D3418-82」に準じて測定されたDSC曲線における主体吸熱ピーク温度(融点)が $30\sim120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $40\sim90^{\circ}\text{C}$ の範囲にある化合物が好ましい。

【0086】上記の如き熱特性を呈するワックス成分を用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、該ワックス成分による離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保されると共に、従来から知られるワックス成分による現像性、耐ブロッキング性や画像形成装置への悪影響を排除することができる。特に、トナーの粒子形状が球形化するに従い、トナーの比表面積は減少していくので、ワックス成分の熱特性と分散状態を制御することは非常に効果的なものとなる。

【0087】ワックス成分の主体吸熱ピーク温度(融点)の測定には、例えば「DSC-7」(パーキンエルマー社製)を用いる。装置検出部の温度補正にはイリジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはイリジウムの融解熱を用いる。測定に際しては、測定サンプルをアルミニウム製パンに入れたものと、対照用にアルミニウム製パンのみのもの(空パン)をセットし、 $20\sim180^{\circ}\text{C}$  の測定領域を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で昇温した時に得られるDSC曲線から主体吸熱ピーク温度(融点)が求められる。なお、ワックス成分のみを測定する場合には、測定時と同一条件で昇温-降温を行って前履

歴を取り除いた後に測定を開始する。また、トナー中に含まれた状態のワックス成分を測定する場合には、前履歴を取り除く操作を行わず、そのままの状態で測定を行なう。

【0088】本発明の乾式トナーは、トナー粒子を平滑な表面を有するトナー平板に $25^{\circ}\text{C}$  雰囲気下で圧縮成型した後に測定される平板表面の水に対する接触角 $\theta_{25}$  と、該トナー平板を $100^{\circ}\text{C}$  で2分間の加熱処理を行った後に測定される平板表面の接触角 $\theta_{100}$  が、 $3^{\circ} \leq \theta_{100} - \theta_{25} \leq 15^{\circ}$  の関係を満たすようにすることと加熱定着装置とのマッチングが一層良好なものとなり、特に $5^{\circ} \leq \theta_{100} - \theta_{25} \leq 10^{\circ}$  の関係を満たすようにすることが好ましい。

【0089】 $\theta_{100}$  と $\theta_{25}$  の差が $3^{\circ}$  未満である場合、加熱定着時にトナー粒子中のワックス成分が効率良くトナー粒子表面に滲み出さず、オフセット防止用液体の塗布量が少ない加熱定着手段、又はオフセット防止用液体の塗布が全くなされていない加熱定着手段を有する加熱加圧定着器を使用した際には、離型効果が発現されない。また、 $\theta_{100}$  と $\theta_{25}$  の差が $15^{\circ}$  を超える場合には、トナー粒子近傍にワックス粒子が存在しているので、現像性や耐久性、更には画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0090】本発明において、上記の如きトナー粒子を圧縮成型して得られたトナー平板の水に対する接触角は、従来公知の方法により測定することができ、具体的には、以下の測定方法が挙げられる。

【0091】測定用トナーサンプル $0.5\text{ g}$  を赤外吸収スペクトル測定用のKB-DISK PRESS(日本立製作所社製)にセットし、これに $1960\text{ N}$  ( $200\text{ kgf}$ ) の荷重を $25^{\circ}\text{C}$  雰囲気下で15分間加え、平滑な表面を有するトナー平板を圧縮成型する。次に、得られたトナー平板の平面部分が水平となるように接触角計「CAS-150」(協和界面科学社製)にセットし、水に対する接触角 $\theta_{25}$  を測定する。

【0092】更に、同様に作製したトナー平板に $100^{\circ}\text{C}$  のオーブン中で1分間の加熱処理を加えた後、同様に接触角 $\theta_{100}$  を測定する。

【0093】尚、接触角の測定にはイオン交換水を用い、詳細な測定方法は装置付属の取扱説明書に従って、液滴法に基づき下記式から接触角 $\theta$  を求めた。

$$\tan(\theta/2) = h/r$$

$h$ : 液滴の高さ、 $r$ : 液滴の底辺の $1/2$  の長さ

【0094】本発明における接触角には、各サンプルに対して上記の如き測定を5回以上行い、得られた測定値の最上下値を除いたものの平均値を用いる。

【0095】本発明の乾式トナーに用いられる結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン-(メタ)アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。重合法に

より直接トナー粒子を得る方法においては、それらを形成するための単量体が用いられる。具体的にはスチレン；o-(m-, p-)メチルスチレン、m-(p-)エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版 I I I - P 1 3 9 ~ 1 9 2 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度( $T_g$ )が、40~75°Cを示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40°C未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75°Cを超える場合はトナーの定着点の上昇をもたらす。

【0096】更に、本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めるために結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることが好ましい。

【0097】本発明の乾式トナーに用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

【0098】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトルトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0099】これらの架橋剤は、他のビニル系単量体100質量部に対して、好ましくは0.05~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部であることが良い。

【0100】本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂等の極性を有する樹脂(以下、「極性樹脂」と称す)を併用することができる。トナー中に極性樹脂を添加することによって、トナー中のオキシカルボン酸の含有状態を上述の如き特定の状態に制御することが容易となる。

【0101】例えば、後述する懸濁重合法等により直接トナーを製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に上記の如き極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向け傾斜性をもって存在するよう制御することができる。この時、本発明に係るキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー中へのキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤の存在状態を望ましい形態にすることが可能である。特に酸価が1~40mg KOH/gを呈する極性樹脂を用いることが好ましい。

【0102】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1~25質量部使用するのが好ましく、より好ましくは2~15質量部である。1質量部未満ではトナー粒子中の極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に25質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、何れの場合もキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤の含有状態を制御するのが困難になり、その機能を十分に発現することができない。

【0103】また、上記の如き極性樹脂はそれぞれ一種類の重合体に限定されるわけではなく、例えば反応性ポリエステル樹脂を同時に二種類以上用いることや、ビニル系重合体を二種類以上用いることが可能であり、さらに全く種類の異なる重合体、例えば反応性の無いポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルエステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタン等様々な重合体を必要に応じてバインダー樹脂に添加することができる。

【0104】一般に、上記の如き極性樹脂によってトナー粒子の表面上に形成された薄層は、前記の如き透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断層面観察において、四酸化ルテニウム(RuO<sub>4</sub>)及び/又は四酸化オスミウム(OsO<sub>4</sub>)による電子染色法によって識別される。この時、トナー粒子の表面上に形成された

薄層のトナー内部方向には結着樹脂とワックス成分が存在し、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び／又は紡錘形の島状に分散されている様子が同時に観察される。代表的な例を図5の(c)及び(d)に示す。尚、図5の(c)の如く、薄層がトナー粒子の表面を実質的に均一に覆っている状態を連続層と定義し、図5の(d)の如く、薄層がトナー粒子の表面を部分的に覆っている状態を不連続層と定義する。

【0105】本発明に係るキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤と共に、必要に応じて縮合アゾ化合物、ジケトイロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物を単独又は混合、更には、固溶体の状態で使用することが出来る。

【0106】本発明の乾式トナーには、キナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤と共に公知の荷電制御剤を併用することができ、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系分散媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如きカルボン酸の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリークスアーレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。

【0107】しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリヤとの摩擦帯電を利用し、また、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0108】本発明の乾式トナーに無機微粉体を添加することは、現像性、転写性、帯電安定性、流動性及び耐久性向上のために好ましい実施形態である。該無機微粉体としては公知のものが使用可能であるが、特にシリカ、アルミナ、チタニアあるいはその複酸化物の中から選ばれることができが好ましい。更には、シリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好

ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0109】本発明に用いられる無機微粉体は、B E T法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与え、トナー100質量部に対して0.3~8質量部使用され、好ましくは0.5~5質量部である。

【0110】上記の如き比表面積が制御された無機微粉末を用いることによって、トナー表面近傍にキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤が存在するような場合においても、トナー粒子への水分吸着量の制御がなされ、摩擦帯電量や帯電速度の制御効果が増大する。また、着色剤による静電潜像担持体や中間転写体等への汚染や削れに起因する画像不良を未然に防止する。更に、トナーに適度な流動性が付与されるので、トナーの均一帯電性が相乗的に良化し、連続で多数枚プリントアウトを繰り返しても上記した優れた効果が維持される。

【0111】比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、トナーに適度な流動性を付与することが困難であり、また、オキシカルボン酸に起因するトナー担持体の汚染への防止効果が小さくなってしまう。比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、連続プリントアウト時に該無機微粉末がトナー粒子表面に埋め込まれるために、トナーの流動性が低下する場合がある。

【0112】また、無機微粉末の添加量が0.3質量部未満の場合には、添加効果が発現されず、また、8質量部を超えると、トナーの帯電性や定着性に問題を生じるだけでなく、遊離した無機微粉体により画像形成装置とのマッチングが著しく悪化する。

【0113】また、本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは、種々の処理剤で併用して処理されていることも可能であり好ましい。

【0114】比表面積の測定には、比表面積測定装置「オートソープ1」（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、B E T多点法により比表面積を算出した。

【0115】高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコーンオイルで処理されることがさらに好ましい。

【0116】本発明の乾式トナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ

化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；例えは酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーリング防止剤、あるいは例えはカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0117】本発明の乾式トナーは、そのまま一成分系現像剤として、あるいはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することが出来る。

【0118】二成分系現像剤として用いる場合、例えは、トナーと混合させる磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム等より選ばれる元素から、単独又は複合フェライト状態で構成される。この際に使用する磁性キャリアの形状は、球状、扁平、不定形等のものがあり、更に、磁性キャリアの表面状態の微細構造（例えは、表面凹凸性）を適宜に制御したものを用いることもできる。また、表面を樹脂で被覆した樹脂被覆キャリアも好適に用いることが出来る。使用するキャリアの平均粒径は、好ましくは10～100μm、より好ましくは20～50μmである。また、これらのキャリアとトナーを混合して二成分系現像剤を調製する場合の現像剤中のトナー濃度は、好ましくは2～15質量%である。

【0119】本発明の乾式トナーを製造する方法としては、結着樹脂、着色剤、ワックス成分等を加压ニーダー等により溶融混練した後、冷却した混練物を所望のトナー粒径に微粉碎し、更に微粉碎物を分級して粒度分布を調整してトナーにする粉碎法；特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報及び特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法を用いて直接トナーを製造する方法；特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用いて溶融混練物を空気中に霧化して球状トナーを製造する方法；及びソープフリー重合法に代表される乳化重合法等、公知の方法を用いることが可能である。

【0120】ところで、トナー中に添加されるキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤は、親水性の官能基を多く有しているため、水系分散媒体中で重合性单量体組成物の造粒粒子を重合してトナー粒子を形成する際、キナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤が単独で存在する場合には、分散質である重合性单量体組成物と水系媒体の界面に向け移行し、結果としてトナー粒子表面近傍で再凝集を生じる。このようなキナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤の再凝集物は、上述したように、得られたトナー粒子の帯電量や帯電速度等に対して悪影響を及ぼすと共に画像形成装置とのマッチングにも支障をきたす。

【0121】これに対して、本発明者等は、キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤を上記の如き関係を満足

する配合量の範囲内に適宜調整し、重合性单量体組成物の一部分と共に予め分散／混合した後に懸濁重合法によりトナーを製造することによって、キナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤をトナー粒子の内部に良好な状態で固定化することが出来ることを見出した。

【0122】キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤を重合性单量体組成物の一部分と共に予め分散／混合した顔料分散組成物を製造し、これを残りの重合性单量体組成物と共に懸濁重合法によるトナーの製造に供することにより、キナクリドン系着色剤やモノアゾ系着色剤の単独での再凝集が防止されると共に、トナー粒子中にキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の相互作用を保ったまま内包化することが可能となり、得られるトナーに望ましい帶電特性や発色性を付与することが出来る。また、画像形成装置とのマッチングも著しく向上する。上記の如き効果は、顔料分散組成物を製造する際に、荷電制御剤や上述の如き極性樹脂を共存させることによって一層良好なものとなる。

【0123】本発明の乾式トナーの製造方法において、水系分散媒体を調製する場合に使用する分散剤としては、公知の無機系及び有機系の分散剤を用いることができる。具体的には、無機系の分散剤としては、例えは、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。また、有機系の分散剤としては、例えは、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デングン等を用いることが出来る。

【0124】また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。例えは、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等を用いることが出来る。

【0125】本発明の乾式トナーの製造方法においては、無機系の難水溶性の分散剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散剤を用いるとよい。また、本発明においては、難水溶性無機分散剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散剤が重合性ビニル系单量体100質量部に対して、0.2～2.0質量部となるような割合で使用することが好ましい。また、本発明においては、重合性单量体組成物100質量部に対して300～3,000質量部の水を用いて水系分散媒体を調製することが好ましい。

【0126】本発明において、上記したような難水溶性

無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合は、市販の分散剤をそのまま用いて分散させてもよいが、細かい均一な粒度を有する分散剤粒子を得るために、水等の液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散剤を生成させて調製しても良い。例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散剤を得ることが出来る。

【0127】上記したような構成のトナーの製造方法によれば、従来、キナクリドン系着色剤を含有したトナーにみられていた顔料の分散不良に起因する発色不良や、摩擦帶電量や摩擦帶電速度の低下が抑制され、しかも画像形成装置とのマッチングに優れたトナーが容易に得られる。

【0128】次に、本発明の乾式トナーの製造に用いられる重合性単量体組成物について説明する。該重合性単量体組成物は、少なくとも、重合性ビニル系単量体、着色剤、荷電制御剤、及び、ワックス成分、更に必要に応じて各種の添加物を溶解、混合して調製される。

【0129】この際に用いる重合性ビニル系単量体としては、前記に挙げたような重合性単量体を理論ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $40 \sim 75^\circ\text{C}$  を示すように適宜混合して用いられる。特に、 $T_g$  が高い場合には、フルカラー画像を形成するためのカラートナーを製造した場合において、各色トナーの定着時の混色性が低下し、色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0130】また、本発明の乾式トナーの製造に用いられる重合開始剤としては、具体的には、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1, -アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性ビニル系単量体100質量部に対して1~20質量部用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0131】重合性単量体組成物中には、重合度を制御するため、公知の架橋剤、連鎖移動剤及び重合禁止剤等を更に添加し用いてもよい。これらの添加剤は、前記重合性単量体組成物中に予め添加しておくことも出来るし、また、必要に応じて、重合反応の途中で適宜に添加

することも出来る。

【0132】本発明の画像形成方法は、少なくとも、帯電工程、潜像形成工程、現像工程、転写工程及び定着工程を有しており、画像形成装置とのマッチングに優れた上記のトナーを用いるものである。

【0133】以下、本発明の画像形成方法に適応可能な転写工程及び定着工程について具体的に説明する。

【0134】転写工程においては、感光体ドラムの如き静電潜像担持体、又は中間転写体が転写材を介して転写手段を当接しながらトナー画像を転写材に静電転写する当接転写方式を用いることが好ましい。転写手段の感光体表面に対する当接圧力としては、線圧  $2.9 \text{ N/m}$  ( $3 \text{ g/cm}$ ) 以上であることが好ましく、より好ましくは  $9.8 \sim 49.0 \text{ N/m}$  ( $10 \sim 500 \text{ g/cm}$ ) である。当接圧力としての線圧が  $2.9 \text{ N/m}$  ( $3 \text{ g/cm}$ ) 未満であると、転写材の搬送ズレや転写不良の発生が起こりやすくなる為、好ましくない。また、当接圧力が高過ぎる場合には、感光体表面の劣化やトナーの付着を招き、結果として感光体表面のトナー融着を生じるようになる。

【0135】上記の如き接触転写方式による転写手段としては、転写ローラー或いは転写ベルトを有する転写装置が使用される。転写ローラーは、少なくとも芯金と導電性弹性層からなり、導電性弹性層はカーボンの如き導電性微粒子を分散させたウレタンやEPMの如き体積抵抗  $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  程度の弹性体が用いられる。

【0136】一方、本発明に係る静電潜像担持体には、表面に離型性が付与されている感光体が好ましく用いられ、該感光体表面の水に対する接触角は  $85^\circ$  以上、より好ましくは  $90^\circ$  以上である。

【0137】感光体表面に離型性を付与する手段としては、感光体表面に高分子結合剤を主体として構成される表面層を設け、(1) 表面層を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、(2) 摥水性や親油性を付与するような添加剤を表面層に分散する、(3) 高い離型性を有する材料を粉体状にして表面層に分散する方法が挙げられる。具体的には、(1) の例として、樹脂の構造中にフッ素含有基、或いはシリコーン含有基を導入する方法、(2) の例として、添加剤として界面活性剤等を用いる方法、(3) の例として、フッ素原子を含む化合物、即ち、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等を用いる方法が挙げられる。

【0138】これにより、感光体表面に離型性が付与され、転写残余のトナーを低減させたり、多数枚プリントアウト時の汚染を抑制することが可能となる。

【0139】他方、中間転写体には、支持部材の表面に、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素、又は酸化チタンをニトリルブタジエンラバー

等に分散させた弾性層を有するドラム状やベルト状のものが好ましく、該弾性層は「JIS K-6301」による硬度が10~50度の範囲にある場合、良好な転写性と静電潜像担持体との物理的なマッチングを良好なものとする。

【0140】一般に、上記の如き当接転写方式において、転写性や耐久性等を良好なものとするために、静電潜像担持体、中間転写体及び接触転写部材の表面に有機材料からなる所望の物理特性を有する表面層を形成することが好ましいものの、例えば、着色剤の再凝集等を生じているトナーを用いると、無機材料を用いた場合よりもトナー粒子との親和性を有しているため、上述の如き問題点を生じ易いという技術課題を有している。従つて、本発明に係るトナーを用いる効果は、より一層顕著となる。

【0141】本発明の画像形成方法において「加熱加圧手段」とは、転写材上のトナー画像を加熱加圧定着して定着画像を形成するものであり、前記加熱加圧手段は、  
 (i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と、該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加圧部材とを有し、(ii) 転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が0~0.025mg/cm<sup>2</sup>(転写材の単位面積基準)であり、(iii) 前記ニップ部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加圧部材によって転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

【0142】加熱定着手段の一部を構成する「回転加熱部材」とは、転写材上のトナー画像を定着するための熱を付与するためのものであって、後述する(i)熱ローラー方式の加熱加圧手段に用いられ、トナー画像に熱を付与する為の加熱体を内部に有する円筒状部材；(ii)フィルム方式の加熱加圧手段に用いられ、トナー画像に熱を付与する為の支持体に固定支持させた加熱体を内部に有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム状部材；(iii)電磁誘導方式の加熱加圧手段に用いられ、内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱することによってトナー画像に熱を付与する為の発熱層を有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム状部材、等である。

【0143】また、「回転加圧部材」とは、前記回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成し、該ニップ部で転写材を挟持搬送しながら転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

【0144】本発明の画像形成方法において、転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量は0~0.025mg/cm<sup>2</sup>(転写材の単位面積基準)で、より好ましくは、オフセット防止用液体が全く塗布されない状態に設定される。これによつて上記の如きオフセット防止用液体に起因する問題点を

未然に解決することができると共に、後述するトナーを用いることで上記の如き加熱加圧手段の性能を長期にわたって維持し、優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0145】オフセット防止用液体の消費量の測定には、対象となる加熱加圧手段の最大通紙域に対応した一般事務用再生紙(再生パルプの配合率≥70%)を用い、該再生紙を100枚分通紙した際に消費されるオフセット防止用液体の質量(mg)を、用いた再生紙の総面積(cm<sup>2</sup>)で除した値(mg/cm<sup>2</sup>)をもって定義される。

【0146】本発明に係るオフセット防止用液体としては、-15℃から300℃近くまで液状を保ち、離型性に優れるものが用いられる。具体的には、ジメチルシリコーンオイルやメチル基の一部分を他の置換基に置き換えた変性シリコーン、及びこれらを混合したものや界面活性剤を少量添加したもの等が挙げられ、100~1000mm<sup>2</sup>/s(cSt)のものが好ましく用いられる。

【0147】上記の如きオフセット防止用液体の定着ローラーへの塗布方法としては、従来公知の方法が用いられ、塗布フェルト、フェルトパット、フェルトローラー、ウェブ、ポアフロンロッド等に染み込ませて塗布する方法やオイルパン、汲み上げローラー等により直接塗布する方法が挙げられる。

【0148】本発明の画像形成方法に用いられる好適な加熱加圧手段を添付図面を参照しながら説明する。

【0149】図1は、加熱体を内部に有する円筒状の加熱ローラーを回転加熱部材とし、該加熱ローラーの表面上に、定着残余のトナーを除去する為のクリーニング部材と転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設されていない、熱ローラー方式の加熱加圧手段の一例の概略図である。

【0150】ヒーター11aの如き加熱体を内部に有する円筒状の加熱ローラー11からなる回転加熱部材と、回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラー12とは、相互圧接してニップ部を形成し、作動時には各々は矢印の方向に回転する。

【0151】未定着トナーTをトナー画像として担持した被加熱材としての転写材Pは、搬送ベルト13によつて図面右方(上流側)より搬送され、加熱ローラー11と加圧ローラー12とのニップ部で転写材Pを挟持搬送しながら加熱加圧することによって、転写材P上に定着画像を形成し、図面左方(下流側)に排出される。

【0152】また、本発明に係る加熱加圧手段では、図2(a)や(b)に示したような、転写材Pを加熱ローラー11や加圧ローラー12から分離する為の分離爪14aや14bを有さない。

【0153】更に、図2(a)に図示したような、加熱ローラー11の表面の定着残余のトナーを除去しながら

オフセット防止用液体の塗布を行うことを目的としたブラシ状纖維を円筒状に植設したクリーニングローラー15や、オフセット防止用液体を含浸させたフェルト状オイルパッド16、更には、図2(b)に示したような、オフセット防止用液体を含浸させたクリーニングローラー17を配設した場合には、転写材に対するオフセット防止用液体の消費量が0~0.025mg/cm<sup>2</sup>の範囲となるように設定される。

【0154】従来、オフセット防止用液体は加熱ローラーや加圧ローラーの表面保護の役割も兼ねている為、オフセット防止用液体の消費量を上記の如き範囲に設定した場合には、その役割が十分なものとならず、長期使用によって加熱ローラー11や加圧ローラー12の表面に生じる傷や削れ、更にはそれらに起因する離型性の低下等を生じ易い。このような状態の加熱加圧手段では、加熱ローラーや加圧ローラーへの転写材の巻き付き現象が発生し易く、上記の如き分離爪を排除した場合には重大な問題を生じるが、本発明では、後述するトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷が軽減され、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0155】本発明に係る加熱加圧手段に用いられる加熱ローラー11には、例えば、厚み2~5mm程度のアルミニウムのパイプを芯金とし、この外周面に厚み200~500μmのシリコーンゴム、或はポリフッ化エチレンをコーティングしたもの等が用いられる。

【0156】また、加圧ローラー12としては、例えば、直径10mmのSUSのパイプを芯金とし、その外周面にシリコーンゴムを厚み3mm程度で被覆したもののが用いられる。

【0157】加熱ローラー11の内部に設けられたヒーター11aには、ハロゲンランプなどの管状発熱ヒーターが用いられ、所定の電圧が印加されることによって発熱し、その輻射熱によって加熱ローラー11が加熱される。この際、加熱ローラー11やそれに接する加圧ローラー12は比較的緩やかに加熱されていくものの、一般にそれらの熱容量は大きい為、長時間にわたって加熱される場合が多く、加熱ローラー11や加圧ローラー12は熱劣化を受け易い。特に、再生紙を使用したり、オフセット防止用液体の塗布量が少ない場合には、加熱ローラー11や加圧ローラー12に傷や削れが発生し易いので、熱劣化が促進され、ローラー表面の離型性の低下に起因する問題を生じる。しかし、後述するトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷が軽減され、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0158】図3(a)は、支持体に固定支持された加熱体を内部に有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムを回転加熱部材とし、該エンドレスフィルムを介してトナー画像を加熱

加圧するフィルム方式の加熱加圧手段の一例の分解斜視図であり、図3(b)は、上記加熱加圧手段の要部の拡大横断面図である。

【0159】支持体に固定支持させた加熱体31を内部に有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム32からなる回転加熱部材と、耐熱性エンドレスフィルム32を介して回転加熱部材としての円筒状の加圧ローラー33とは、相互圧接してニップ部を形成すると共に、作動時には矢印の方向に回転し、トナー画像を担持した被加熱体としての転写材を耐熱性エンドレスフィルム32に密着させて加熱体31に圧接し、耐熱性エンドレスフィルム32と共に移動駆動させる。

【0160】固定支持された低熱容量線状加熱体31は、ヒーター基板31a、通電発熱抵抗体(発熱体)31b、表面保護層31c及び検温素子31d等よりなる。

【0161】ヒーター基板31aには、耐熱性、絶縁性、低熱容量及び高熱伝導性を呈する部材が好ましく、例えば、厚み1mm、巾10mmで、長さ240mmのアルミナ基板である。

【0162】発熱体31bは、ヒーター基板31aの下面(フィルム32との対面側)の略中央部に長手に沿つて、例えば、Ag-Pd(銀パラジウム)、Ta<sub>2</sub>N、RuO<sub>2</sub>等の電気抵抗材料を厚み約10μm、巾1~3mmの線状又は細帯状にスクリーン印刷等により塗工し、その上に表面保護層31cとして耐熱ガラス約10μmをコートしたものである。

【0163】検温素子31dは、例えば、ヒーター基板31aの上面(発熱体31bを設けた面とは反対側面)の略中央部にスクリーン印刷等により塗工して具備させたPt膜等の低熱容量の測温抵抗体である。尚、低熱容量のサーミスタ等による代用も可能である。

【0164】加熱体31は、発熱体31bに対して画像形成スタート信号により所定のタイミングにて通電することで発熱体31bを略全長にわたって発熱させる。

【0165】通電はAC100Vであり、検温素子31cの検知温度に応じてトライアックを含む通電制御回路(不図示)により通電する位相角を制御することにより供給電力を制御している。

【0166】加熱体31は、ヒーター基板31a、発熱体31b及び表面保護層31cの熱容量が小さいので、発熱体31bへの通電によって加熱体31の表面が所望の定着温度まで急速に温度上昇したり、未使用時には室温付近まで急冷する為、耐熱性エンドレスフィルム32や回転加熱部材としての加圧ローラー33に与える熱衝撃は大きく、離型性のものとなっているが、後述するトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0167】回転加熱部材と回転加圧部材との間に位置

する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム32には、耐熱性、強度確保、耐久性及び低熱容量の観点から、厚さ20~100μmの単層、或いは複合層からなる耐熱性シートであることが好ましく、例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルサルホン(PES)、4フッ化エチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリパラバン酸(PPA)、或いは複合層フィルム、例えば、厚さ20μmのポリイミドフィルムの少なくともトナー画像当接面側に4フッ化エチレン樹脂(PTFE)、PAF、FEP等のフッ素樹脂やシリコーン樹脂等、更にはそれにカーボンブラック、グラファイト、導電性ウイスカ等の導電材を添加した離型性コート層を厚み10μmに施したもの等が好ましい。

【0168】また、回転加圧部材である加圧ローラー33は、上記の如き耐熱性エンドレスフィルム32を移動駆動させる為の駆動ローラーを兼ねているので、トナー等に対する離型性に優れるだけでなく、耐熱性エンドレスフィルム32との密着性を有することが好ましく、例えば、シリコーンゴム等のゴム弹性体が用いられる。上述したように加圧ローラー33に加わる熱衝撃は大きく、長期使用による加圧ローラー33の表面劣化は上記の如き加熱加圧手段の駆動機能そのものにも影響を及ぼすが、後述するトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0169】図4は、内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱する発熱層を有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムからなる回転加熱部材を有する電磁誘導方式の加熱加圧手段の一例の模式図である。

【0170】内部に、励磁コイル40、励磁コイル40が巻き付けられるコイル芯材(磁性体)42、及び励磁コイル40を支持しながら耐熱性エンドレスフィルム47の走行をガイドする滑板43からなる磁界発生手段を有し、該磁界発生手段に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム47からなる回転加熱部材と、耐熱性エンドレスフィルム47を介して回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラー48とは相互圧接してニップ部Nを形成すると共に、作動時には矢印の方向に回転し、トナー画像Tを担持した被加熱体としての転写材Pを耐熱性エンドレスフィルム47に密着させて磁界発生手段に圧接し、耐熱性エンドレスフィルム47と共に移動駆動させる。

【0171】この時、上記磁界発生手段によって発生する磁界は、励磁回路(不図示)から10~500kHzの周波数の交番電流が印加されることによって励磁コイル40の周囲に矢印で示した磁束Hが生成・消滅を繰り返す。この変動する磁界中を移動する耐熱性エンドレス

フィルム47中の導電層(誘導磁性材)47bには、電磁誘導によってその磁界の変化を少なくするように矢印で示したような渦電流Aが発生する。この渦電流は導電層の表皮抵抗によってジュール熱に変換され、結果的に耐熱性エンドレスフィルム47中の導電層が発熱層となる。このように耐熱性エンドレスフィルム47の表層近くが直接発熱するので、フィルム基層の熱伝導率、熱容量、及び耐熱性エンドレスフィルムの厚さにも依存しない急速加熱が実現出来る。

【0172】トナー画像Tを担持した被加熱体としての転写材Pは、耐熱性エンドレスフィルム47に密着してニップ部Nを通過することによって、転写材P上に定着画像を得ることが出来る。

【0173】本発明に係る加熱加圧手段に用いられる円筒状の耐熱性エンドレスフィルム47は、少なくともフィルム基層47a、導電層47b、及び表面層47cの3層からなるものが好ましく用いられ、例えば、厚み10~100μmのポリイミド等の耐熱性樹脂をフィルム基層47aとし、その基層47aの外周面上(被加熱体圧接面側)に導電層47bを、例えばNi、Cu、Cr等の金属を厚み1~100μmでメッキ等の処理によって形成している。更にその導電層47bの自由面に、例えば、PFAやPTFE等のトナー離型の良好な耐熱性樹脂を混合、又は単独で被覆して表面層47cを形成したものである。また、フィルム基層47aに導電層の役割を持たせ2層構成としてもよい。

【0174】コイル芯材42は、例えば、フェライトパーマロイ等の高透磁率で残留磁束密度の低いもので形成されている。残留磁束密度の低い材質をコイル芯材42に用いることで、芯材自身に発生する過電流を抑制することが出来るので、コイル芯材42からの発熱がなくなり効率が上がる。また、高透磁率の材質を用いることによって、コイル芯材42が磁束Hの通り道になり、外部への磁束漏れを可能な限り抑えることが出来る。

【0175】励磁コイル40は、導線(電線)として一本ずつが各々絶縁被覆された銅製の細線を複数本束ねたもの(束線)を用い、これを複数回巻いたもので構成される。また、励磁コイルパターンをガラス入りエポキシ樹脂(汎用電気基板)やセラミック等の非磁性体の基板平面上に多層印刷したシートコイル基板を用いても良い。

【0176】滑板43は、液晶ポリマーやフェノール等の耐熱樹脂で構成され、耐熱性エンドレスフィルム47との対向面には耐熱性エンドレスフィルム47との摩擦抵抗を減少させる為に、例えば、PFAやPTFE等の樹脂コート、もしくは滑り性に富むガラスコートが施されている。

【0177】加圧ローラー48は、芯金の周囲にシリコーンゴムやフッ素ゴム等を巻いて構成される。この加圧ローラー48は、軸受手段と付勢手段(いずれも不図示)

により所定の押圧力Fをもって耐熱性エンドレスフィルム47を介して滑板43の下面に圧接させて配設しており、滑板43との間に耐熱性エンドレスフィルム47を挟持しながらニップ部Nを形成する。

【0178】ニップ部Nでは、磁界発生手段によって発生する磁界が集中している為、電磁誘導発熱によって耐熱性エンドレスフィルム47の表層付近が急速に直接発熱する。この結果、耐熱性エンドレスフィルム47の表面や加圧ローラー48には大きな熱衝撃が与えられ、トナー等に対する離型性や耐熱性エンドレスフィルム47との密着性が低下することになるが、後述するトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

・キナクリドン系着色剤 (C. I. Pigment Red 122)	4 質量部
・キナクリドン系着色剤 (C. I. Pigment Violet 19)	1 質量部
・モノアゾ系着色剤 C. I. Pigment Red 150	3 質量部
ロジン化合物のカルシウム塩(アビエチン酸カルシウム)	2. 9 質量部
・スチレン単量体	0. 1 質量部
・荷電制御剤(カリックスアレーン)	4. 7 質量部
・スチレンーアクリル系樹脂	2 質量部
(ピーク分子量=4000、酸価=40mg KOH/g)	5 質量部
からなる混合物をアトライター(三井金属社製)を用い 3時間分散し、顔料分散組成物を調製した。	【0182】更に、別容器にて、
・スチレン単量体	3. 0 質量部
・2-エチルヘキシリーエチレート単量体	2. 3 質量部
・ジビニルベンゼン単量体	0. 3 質量部
・ワックス成分	1. 0 質量部
(エステルワックス、融点=60°C)	

からなる混合物に前記顔料分散組成物6.2質量部を添加し、65°Cに加温しながら分散、溶解せしめた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバロニトリル)5質量部を添加し、分散質としての重合性ビニル系単量体組成物を調製した。

【0183】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温65°CのN<sub>2</sub>雰囲気下で、高速攪拌装置の回転数を15000rpmに維持しつつ、5分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌装置をパドル攪拌羽根を具備したものに換え、200rpmで攪拌しながら同温度に保持し、重合性ビニル系単量体の重合転化率がほぼ100%になったところで重合反応を完了した。

【0184】重合終了後、加熱減圧下で残存モノマーを留去し、次いで、冷却後に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、円錐型リボン乾燥機(大川原製作所製)を用い、乾燥処理を行い、重合体粒子(A)を得た。

## 【0179】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0180】(トナーの製造例1) 高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業社製)を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イオン交換水700質量部と0.1mol/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液800質量部を投入し、高速攪拌装置の回転数を12000rpmに設定し、65°Cに加温せしめた。ここに1.0mol/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液70質量部を添加し、微小な難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。

【0181】一方、

4 質量部
1 質量部
3 質量部
2. 9 質量部
0. 1 質量部
4. 7 質量部
2 質量部
5 質量部
【0182】更に、別容器にて、
3. 0 質量部
2. 3 質量部
0. 3 質量部
1. 0 質量部

【0185】上記重合体粒子(A)100質量部とシリコンオイル処理シリカ微粉体(BET; 200m<sup>2</sup>/g)1.5質量部をヘンシェルミキサー(三井金属社製)で乾式混合して、トナー(A)とした。

【0186】該トナー(A)の円相当個数平均径は5.7μmで、円形度頻度分布における平均円形度は0.984、円形度標準偏差は0.024で、円形度0.95未満のトナー粒子数は5.5個数%であった。また、トナー粒子を構成する接着樹脂成分のピーク分子量は1.6万であった。

【0187】更に、TEMによってトナー(A)の断層面観察を行ったところ、図5(c)の模式図のようにトナー粒子表面には連続した薄層が形成されており、そのトナー内部方向には接着樹脂とワックス成分が存在し、前記(r/R)s tの値は0.38であった。

【0188】また、トナー(A)を平滑な表面を有するトナー平板に圧縮成形した後に測定されるθ<sub>100</sub>-θ<sub>25</sub>は8°であった。

【0189】(トナーの製造例2～6)キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の種類と添加量、及びワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例1と同様にして、重合体粒子(B)～(F)を得た後、トナー(B)～(F)を調製した。

【0190】(比較用トナーの製造例1)キナクリドン系着色剤として「C. I. Pigment Red 122」を8質量部用いると共に、ワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例1と同様にして比較用重合体粒子(a)を得た後、比較用トナー(a)を調製した。

・接着樹脂

スチレン-2-エチルヘキシリエート-ジビニルベンゼン共重合体

ピーク分子量=1.6万、Mw/Mn=5.0、Tg=60°C

・キナクリドン系着色剤

(C. I. Pigment Red 122)

100質量部

・モノアゾ系着色剤

(C. I. Pigment Red 164)

7質量部

・荷電制御剤(カリックスアレーン)

2質量部

・ワックス成分

10質量部

(パラフィンワックス、融点=65°C)

【0193】上記分級粉(c)を用い、前記トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー(c)を調製した。

【0194】尚、比較用トナー(c)中のワックス成分の分散状態をTEMで観察したところ、ワックス成分は微分散しており、前記(r/R)stは0.03であった。

【0195】(比較用トナーの製造例4)キナクリドン系着色剤として「C. I. Pigment Red 19」2質量部、またモノアゾ系着色剤として「C. I. Pigment Red 184」7質量部を用いると、ワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記比較用トナーの製造例3と同様にして分級品(d)

【0191】(比較用トナーの製造例2)モノアゾ系着色剤として「C. I. Pigment Red 184」を5質量部用いると共に、ワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例1と同様にして比較用重合体粒子(b)を得た後、比較用トナー(b)を調製した。

【0192】(比較用トナーの製造例3)下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を分級して分級粉(c)とした。

100質量部

7質量部

2質量部

2質量部

10質量部

を得た後、比較用トナー(d)を調製した。

【0196】尚、比較用トナー(d)中のワックス成分の分散状態をTEMで観察したところ、ワックス成分は微分散しており、前記(r/R)stは0.01以下であった。

【0197】上記トナーの製造例及び比較用トナーの製造例で用いたキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の種類と添加量、ワックス成分の種類と添加量等の主な30处方内容を表1、また、得られたトナーの諸性状を表2にまとめた。

【0198】

【表1】

## トナーの主な処方内容

トナー	トナーNo.	着色剤			ワックス成分	
		種類と含有量(質量部) 含マジン化合物	純含有量 (質量%)	オカトリ-ン系 着色剤 ・ミカツ系 着色剤	種類	含有量 (質量部)
トナーの 製造例1	トナー(A)	C.I.PR - 122(4 質量部) C.I.PV - 19(1 質量部) 処理着色剤 <sup>11</sup> (3 質量部)	6.3	63.3:36.7	エヌシーウックス (mp = 66°C)	10
トナーの 製造例2	トナー(B)	C.I.PR - 122(5 質量部) 処理着色剤 <sup>11</sup> (3 質量部)	6.2	63.3:36.7	エヌシーウックス (mp = 60°C)	7
トナーの 製造例3	トナー(C)	C.I.PR - 122(5 質量部) C.I.PR - 5G(4 質量部)	6.4	62.5:37.5	エヌシーウックス (mp = 70°C)	10
トナーの 製造例4	トナー(D)	C.I.PR - 122(8 質量部) C.I.PR - 146(4 質量部)	9.3	66.7:33.3	ハラフィンウックス (mp = 66°C)	3
トナーの 製造例5	トナー(E)	C.I.PR - 202(4 質量部) C.I.PR - 147(4 質量部)	6.4	50:50	ハラフィンウックス (mp = 65°C)	25
トナーの 製造例6	トナー(F)	C.I.PV - 19(3 質量部) C.I.PR - 184(6 質量部)	7.1	33.3:66.7	変性アロビックウックス (mp = 128°C)	5
比較用トナーの 製造例1	比較用 トナー(a)	C.I.PR - 122(8 質量部)	6.4	100:0	変性アロビックウックス (mp = 128°C)	10
比較用トナーの 製造例2	比較用 トナー(b)	C.I.PR - 184(5 質量部)	3.3	0:100	変性アロビックウックス (mp = 128°C)	10
比較用トナーの 製造例3	比較用 トナー(c)	C.I.PR - 122(7 質量部) C.I.PR - 146(2 質量部)	7.0	77.8:22.2	ハラフィンウックス (mp = 65°C)	10
比較用トナーの 製造例4	比較用 トナー(d)	C.I.PV - 19(6 質量部) C.I.PR - 184(7 質量部)	6.9	22.2:77.8	ハラフィンウックス (mp = 65°C)	5

表中、C.I.PRは「C.I.Pigment Red」、C.I.PVは「C.I.pigment Violet」を示す。  
注1:  $\text{J}^{\text{a}}\text{-}\text{ジメチルカルバム}(0.1 \text{ 質量部})$ で処理された C.I.Pigment Red 150(2.9 質量部)である。  
注2:  $\text{J}^{\text{a}}\text{-}\text{エチルカルバム}(0.1 \text{ 質量部})$ で処理された C.I.Pigment Red 269(2.9 質量部)である。

【表2】

トナー	トナーNo.	円形度頻度分布			ワックス成分 分子量 分布 (Mw/Mn) <sub>st</sub>	トナー粒子 表面の薄層 形成状態	$\theta_{120} - \theta_{10}$ (°)			
		平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.960 未満のトナー 粒子数(割合%)						
トナーの 製造例1	トナー(A)	5.7	0.984	0.024	5.5	球状 0.38	連続層	8		
トナーの 製造例2	トナー(B)	5.2	0.987	0.021	3.7	球状 0.32	連続層	7		
トナーの 製造例3	トナー(C)	4.5	0.976	0.028	11	球状 0.36	連続層	6		
トナーの 製造例4	トナー(D)	3.9	0.990	0.019	0.8	球状 0.07	連続層	4		
トナーの 製造例5	トナー(E)	4.8	0.968	0.034	17	球状 0.85	不連続層	12		
トナーの 製造例6	トナー(F)	4.9	0.963	0.037	22	紡錘状 0.05	不連続層	3		
比較用トナーの 製造例1	比較用 トナー(a)	5.0	0.975	0.029	12	紡錘状 0.18	連続層	1		
比較用トナーの 製造例2	比較用 トナー(b)	4.8	0.971	0.034	18	紡錘状 0.15	連続層	2		
比較用トナーの 製造例3	比較用 トナー(c)	5.3	0.957	0.032	30	微分散 0.03	(存在せず)	4		
比較用トナーの 製造例4	比較用 トナー(d)	5.5	0.944	0.044	39	微分散 $\leq 0.01$	(存在せず)	3		

【0199】(シアントナーの製造例1) 着色剤として「C. I. Pigment Blue 15:3」6質量部を用いる以外は、前記トナーの製造例1と同様にしてシアントナー用重合体粒子を得た後、シアントナー(C-1)を調製した。

【0200】(イエロートナーの製造例1) 着色剤として「C. I. Pigment Yellow 93」8質量部を用いる以外は、前記トナーの製造例1と同様にしてイエロートナー用重合体粒子を得た後、イエロートナー(Y-1)を調製した。

【0201】(ブラックトナーの製造例1) 着色剤として疎水化処理を施した磁性微粒子(平均粒径0.2μm)80質量部を用いる以外は、前記トナーの製造例1と同様にしてブラックトナー用重合体粒子を得た後、ブラックトナー(Bk-1)を調製した。

【0202】(実施例1) 画像形成装置として市販のフルカラーレーザービームプリンターLB-P-2030(キヤノン社製)を以下の構成に改造し、再設定して用いた。

【0203】即ち、転写装置には体積抵抗が $6 \times 10^9$

$\Omega \cdot \text{cm}$  である導電性弾性層を有する転写ローラー、静電潜像担持体には表面にポリ4フッ化エチレンを分散させた水に対する接触角が  $95^\circ$  を有する電荷輸送層を有する感光体ドラム、及び中間転写装置として硬度が  $35$  度を有する弾性層を有する中間転写体を用い、下記の画像形成条件に設定した。

感光体暗部電位： $-700\text{V}$

感光体明部電位： $-150\text{V}$

転写ローラーへの印加バイアス： $1000\text{V}$ （直流成分）

中間転写体への印加バイアス： $300\text{V}$ （直流成分）

中間転写体への転写ローラーの当接圧： $245\text{N/m}$  ( $250\text{g/cm}^2$ )

【0204】定着装置には、分離爪やオフセット防止用液体の塗布機構が配設されていない、図1に示した熱ローラー方式の加熱加圧手段を有するものを用いた。

【0205】加熱ローラーには、アルミニウム製の円筒状の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコーンゴムの弾性層、更にプライマー層を介して厚さ  $50\mu\text{m}$  のPFA製チューブによる表面層を設けたものを用い、一方、加圧ローラーには、SUS製の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコーンゴムの弾性層を設け、更にプライマー層を介して厚さ  $50\mu\text{m}$  のPFAチューブにより表面層を設けたものを用いた。

【0206】また、加熱ローラーの円筒状の芯金の内部には加熱体としてハロゲンヒーターを配設し、加熱加圧手段の作動時に定着ローラーの表面温度が  $180^\circ\text{C}$  となるようにし、更に、加熱ローラーと加圧ローラーには  $245\text{N}$  ( $25\text{k}\text{g}\text{f}$ ) の当接圧を加え、幅  $3\text{mm}$  のニップ部が形成されるように設定した。

【0207】上記の画像形成装置のマゼンタ色用トナーカートリッジにはトナーの製造例1で得られたトナー(A)を投入し、また、転写材として「リサイクルペーパーEN-100」(再生パルプの配合率 =  $100\%$ )を用い、図6に示したような微細な細線からなるライン画像を単色モードにより12枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で1.5万枚分をプリントアウトした後、プリントアウト画像(1.5万枚時)を評価した。その後、15万枚までプリントアウトを続け、加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチング(15万枚終了後)についても評価した。

【0208】更に、シアントナーカートリッジ、イエロートナーカートリッジ、及びブラックトナーカートリッジには、シアントナーの製造例1、イエロートナーの製造例1、及びブラックトナーの製造例1で得られたシアントナー(C-1)、イエロートナー(Y-1)及びブラックトナー(Bk-1)を各々投入し、グラフィック画像をフルカラーモードにより、上記「リサイクルペーパーEN-100」に3枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度でプリントアウトし、その際に得られた

プリントアウト画像について評価したところ、色再現性や細線の再現性に優れると共に、画像剥がれの発生もなく、良好な結果を得た。また、トランスペアレンシーフィルム「OHPフィルム CG3700」(住友スリーエム社製)に1枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度でプリントアウトし、その際に得られたフルカラー画像の投影画像についても評価したところ、良好な結果を得た。

【0209】これらの評価結果を表3にまとめて示した。

【0210】(実施例2～6) 上記トナー(B)～(F)を各々用いることを除いては、実施例1と同様に評価した。

【0211】これらの評価結果を表3にまとめて示した。

【0212】(実施例7) 実施例1で用いた加熱加圧手段の加熱ローラーに、オフセット防止用液体の塗布機構としてジメチルシリコーンオイルを含浸させたローラーを当接させ、転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が  $0.015\sim0.020\text{mg/cm}^2$  となるように設定し、上記トナー(F)を用いることを除いては、実施例1と同様に評価した。

【0213】その結果、得られたプリントアウト画像には若干の光沢のあり、また、プリントアウト画像表面の手触りに若干のベタ付き感があり、OHPフィルム上に作製したフルカラー画像の投影画像は色再現性や透明性にやや劣るもの、定着装置とのマッチング等に改善が見られた。

【0214】これらの評価結果を表3にまとめて示した。

【0215】(比較例1～4) 上記比較用トナー(a)～(d)を各々用いることを除いては、実施例1と同様に評価した。

【0216】これらの評価結果を表3にまとめて示した。

【0217】上記実施例、及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0218】[評価項目]

40 <1> 細線再現性

グラフィカルな画像の画質に関わる評価であり、プリントアウト画像の細線の再現性を評価した。

A：良好な細線の再現性を示す

B：軽微な細線の幅の変動が見られる

C：細線の細りや飛び散りが目立つ

D：所々で細線の断裂が見られ、再現性に劣る

【0219】<2> 画像剥がれ

やや厚めの転写紙( $105\text{g/m}^2$ 、A4サイズ)上にトナー量が  $0.8\text{mg/cm}^2$  程度となるようにベタ画像を作成し、得られた画像表面の画像剥がれの発生状況

を目視により評価した。画像剥がれの箇所が少ないほど、発生が抑制されることになる。

- A : 未発生
- B : 1 箇所以上、5 箇所以下
- C : 6 箇所以上、10 箇所以下
- D : 11 箇所以上（或いは、直径 2 mm 以上の画像剥がれが発生）

**【0220】<3>画像耐光性**

転写紙上のトナー量が 0.6 mg/cm<sup>2</sup> 程度のベタ画像を作成し、カーボンアークランプを光源とした紫外線オートフェードメーター「F A L - A U」（スガ試験機社製）を用い、「J I S K 7102」に準じて評価した。最大照射時間を 240 時間とし、光照射前後の画像濃度の維持率を算出し、画像の耐光性を評価した。画像濃度維持率（%）が 100 % に近いほど、画像耐光性に優れることになる。

- A : 90 % 以上
- B : 80 % 以上、90 % 未満
- C : 70 % 以上、80 % 未満
- D : 70 % 未満

**【0221】<4>投影画像の色再現性**

トランスペアレンシーフィルム上に得られたフルカラー画像をオーバーヘッドプロジェクター「O H P 955 0」（3M 社製）により透過画像とし、該透過画像を白色スクリーンに投影して得られた投影画像を目視により評価すると共に、分光放射輝度計（フォトリサーチ社製）で測定することによって、国際照明委員会（CIE）で規格された L \* a \* b \* 表色系の明度 L \* 、赤～緑の度合いを表す a \* 、及び黄から青の度合いを表す b \* で決定される色空間立体を決定し、その色空間立体の体積を求めた。色空間立体の体積（数値）が大きい程、良好な色再現性を有することになる。

**【0222】[目視評価]**

A : 2 次色（赤色、青色）の色再現性も鮮やかで、且つ透明性に優れる

B : 1 次色の色再現性や透明性に優れるが、2 次色の再現性にやや劣る

C : 1 次色の色再現性や透明性にやや劣る

D : 1 次色の色再現性に劣り、クヌミを生じる

**【0223】[色空間立体の体積]**

- A : 250 万以上
- B : 200 万以上、250 万未満
- C : 150 万以上、200 万未満
- D : 150 万未満

**【0224】<5>飛散したトナーの付着による画像形成装置内の汚染の程度**

プリントアウト試験終了後、飛散したトナーの付着による画像形成装置内の汚染の程度を目視で評価した。

- A : トナー付着による装置内汚染は殆ど見られない
- B : 所々で軽微なトナー付着が見られる
- C : 現像装置周辺部でのトナー付着が見られる
- D : 装置全体にまでトナー付着が広がる

**【0225】<6>熱ロール方式定着器とのマッチング**  
プリントアウト試験終了後、加熱ローラーへの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- A : トナーの固着は未発生
- B : 紙粉による汚染や端部へのトナーの固着が見られたが、定着画像への影響は軽微である
- C : 紙粉による汚染や端部へのトナーの固着によりプリントアウト画像の裏面に軽微なトナー汚れが発生しているものの、定着画像への影響は殆ど見られない
- D : トナー固着による定着画像への影響やプリントアウト試験中にプリントアウト画像の巻き付きが発生

**【0226】**

**【表3】**

評価結果一覧

トナーNo.	オフセット防止液体の消費量(mg/cm <sup>2</sup> )	プリントアット画像評価						飛散トナーによる装置内汚染	熱ロール方式定着器とのマッチング		
		細線の再現性	画像剥がれ	画像耐光性	投影画像						
					目視	色空間立体の体積					
実施例1	(A)	0	A	A	A	A	A	A	A		
実施例2	(B)	0	A	A	A	A	A	A	A		
実施例3	(C)	0	A	B	B	A	B	A	B		
実施例4	(D)	0	B	C	A	B	B	B	C		
実施例5	(E)	0	B	B	B	C	B	B	B		
実施例6	(F)	0	C	C	C	C	B	C	C		
実施例7	(F)	0.015 ～0.020	C	A	C	C	C	C	B		
比較例1	(a)	0	C	D	A	C	C	C	D		
比較例2	(b)	0	C	B	D	D	C	D	C		
比較例3	(c)	0	D	B	A	D	D	D	D		
比較例4	(d)	0	D	B	D	D	D	D	D		

【0227】(トナーの製造例7)高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業社製)を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イオン交換水700質量部と0.1mol/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液800質量部を投入し、高速攪拌装置の回転数を12000rpm

20に設定し、65℃に加温せしめた。ここに1.0mol/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液70質量部を添加し、微小な難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。

【0228】一方、

・キナクリドン系着色剤

C. I. Pigment Red 122

5質量部

ロジン化合物のカルシウム塩(アビエチン酸カルシウム)

4.5質量部

・モノアゾ系着色剤

C. I. Pigment Red 150

3質量部

ロジン化合物のカルシウム塩(アビエチン酸カルシウム)

2.5質量部

・スチレン単量体

0.5質量部

・荷電制御剤(カリックスアレーン)

4.3質量部

・ポリエステル樹脂

3質量部

6質量部

(ピーク分子量=5000、酸価=20mg KOH/g)

からなる混合物をアトライター(三井金属社製)を用い3時間分散し、顔料分散組成物を調製した。

【0229】更に、別容器にて、

・スチレン単量体

4.0質量部

・n-ブチルアクリレート単量体

1.7質量部

・ジビニルベンゼン単量体

0.2質量部

・ワックス成分

1.5質量部

(高級アルコールワックス、融点=70℃)

からなる混合物に前記顔料分散組成物60質量部を添加し、70℃に加温しながら分散、溶解せしめた後、2',2'-アゾビス(2,4-ジメチルバロニトリル)3質量部を添加し、分散質としての重合性ビニル系単量体組成物を調製する以外は、上記トナーの製造例1と同様にして重合体粒子(G)を得た後、トナー(G)を調製した。

【0230】該トナー(G)の円相当個数平均径は5.

5μmで、円形度頻度分布における平均円形度は0.9

86、円形度標準偏差は0.019で、円形度0.95未満のトナー粒子数は3.0個数%であった。また、トナー粒子を構成する結着樹脂成分のピーク分子量は1.8万であった。

【0231】更に、TEMによってトナー(G)の断面観察を行ったところ、図5(c)の模式図のようにトナー粒子表面には連続した薄層が形成されており、そのトナー内部方向には結着樹脂とワックス成分が存在し、

前記(r/R)s/tの値は0.41であった。

【0232】また、トナー（G）を平滑な表面を有するトナー平板に圧縮成形した後に測定される $\theta_{100} - \theta_{25}$ は7°であった。

【0233】（トナーの製造例8～12）キナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の種類と添加量、及びワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例7と同様にして重合体粒子（H）～（L）を得た後、トナー（H）～（L）を調製した。

【0234】（比較用トナーの製造例5）着色剤としてキナクリドン系着色剤である「C. I. Pigment Red 122」4.5質量部をロジン化合物のカルシウム塩（アビエチン酸カルシウム）0.5質量部で表面処理した処理顔料5質量部を用いると共にワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記トナーの製造例

・接着樹脂

（スチレン-*n*-ブチルアクリレート-ジビニルベンゼン共重合体  
ピーク分子量=1.8万、Mw/Mn=4.1、Tg=60°C）

・キナクリドン系着色剤

（C. I. Pigment Red 122）

100質量部

・モノアゾ系着色剤

（C. I. Pigment Red 164）

7質量部

・荷電制御剤（カリックスアレーン）

2質量部

・ワックス成分

3質量部

（パラフィンワックス、融点=70°C）

5質量部

【0237】上記分級粉（g）を用い、前記トナーの製造例7と同様にして、比較用トナー（g）を調製した。

【0238】尚、比較用トナー（g）中のワックス成分の分散状態をTEMで観察したところ、ワックス成分は微分散しており、前記（r/R）stは0.03であった。

【0239】（比較用トナーの製造例8）キナクリドン系着色剤として「C. I. Pigment Violet 19」2質量部、またモノアゾ系着色剤として「C. I. Pigment Red 184」7質量部を用いる以外は、前記比較用トナーの製造例7と同様にして分級品（h）を得た後、比較用トナー（h）を調製し

7と同様にして比較用重合体粒子（e）を得た後、比較用トナー（e）を調製した。

【0235】（比較用トナーの製造例6）着色剤としてモノアゾ系着色剤として「C. I. Pigment Red 184」8質量部を用いるとと共にワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記比較用トナーの製造例7と同様にして比較用重合体粒子（f）を得た後、比較用トナー（f）を調製した。

【0236】（比較用トナーの製造例7）下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を分級して分級粉（g）とした。

100質量部

7質量部

2質量部

3質量部

5質量部

た。

【0240】尚、比較用トナー（h）中のワックス成分の分散状態をTEMで観察したところ、ワックス成分は微分散しており、前記（r/R）stは0.01以下であった。

30 【0241】上記トナーの製造例及び比較用トナーの製造例で用いたキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤の種類と添加量、ワックス成分の種類と添加量等の主な处方内容を表4、また、得られたトナーの諸性状を表5にまとめた。

【0242】

【表4】

## トナーの主な处方

	トナーNo.	着色剤			ワックス成分	
		種類と含有量(質量部) 含ロジン化合物	総含有量 (質量%)	キカクション系着色剤 モノマー系着色剤	種類	含有量 (質量部)
トナーの 製造例 7	トナー(G)	処理顔料#3(5質量部) 処理顔料#4(3質量部)	5.3	63.3:36.7	高級アロカルワックス (mp=70°C)	15
トナーの 製造例 8	トナー(H)	処理顔料#3(5質量部) C.I.PR-150(3質量部)	6.1	60:40	高級アロカルワックス (mp=65°C)	15
トナーの 製造例 9	トナー(I)	C.I.PR-122(4質量部) C.I.PV-19(1質量部) C.I.PR-6(3質量部)	6.1	62.5:37.5	高級アロカルワックス (mp=75°C)	15
トナーの 製造例 10	トナー(J)	C.I.PR-122(6質量部) C.I.PR-146(3質量部)	7.0	66.7:33.3	ハーラフィンワックス (mp=70°C)	10
トナーの 製造例 11	トナー(K)	C.I.PR-202(4質量部) C.I.PR-147(4質量部)	5.8	50:50	ハーラフィンワックス (mp=70°C)	20
トナーの 製造例 12	トナー(L)	C.I.PV-19(3質量部) C.I.PR-184(6質量部)	7.3	33.3:66.7	変性ドリチレンワックス (mp=105°C)	5
比較用トナー の製造例 1	比較用 トナー(e)	処理顔料#3(5質量部)	3.6	100:0	変性ドリチレンワックス (mp=105°C)	10
比較用トナー の製造例 2	比較用 トナー(f)	C.I.PR-184(8質量部)	6.3	0:100	変性ドリチレンワックス (mp=105°C)	10
比較用トナー の製造例 3	比較用 トナー(g)	C.I.PR-122(7質量部) C.I.PR-146(2質量部)	7.7	77.8:22.2	ハーラフィンワックス (mp=70°C)	5
比較用トナー の製造例 4	比較用 トナー(h)	C.I.PV-19(2質量部) C.I.PR-184(7質量部)	7.7	22.2:77.8	ハーラフィンワックス (mp=70°C)	5

表中、C.I.PRは「C.I.Pigment Red」、C.I.PVは「C.I.Pigment Violet」を示す。

注3: 7ヒドロキシ酸カルシウム(0.5質量部)で処理されたC.I.Pigment Red 122(4.5質量部)である。

注4: 7ヒドロキシ酸カルシウム(0.1質量部)で処理されたC.I.Pigment Red 269(2.9質量部)である。

【0243】

【表5】  
トナーの諸性状

トナーNo.	円相当 個数平均径 (μm)	円形度頻度分布			ワックス成分 分散状態 (c/R)st	トナー粒子 表面の薄層 形成状態	θ <sub>100</sub> -θ <sub>25</sub> (°)	
		平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.950 未満のトナー 粒子数(個数%)				
トナーの 製造例 7	トナー(G)	5.5	0.986	0.019	3.0	球状 0.41	連続層	7
トナーの 製造例 8	トナー(H)	5.1	0.985	0.023	4.6	球状 0.39	連続層	7
トナーの 製造例 9	トナー(I)	5.2	0.977	0.029	12	球状 0.38	連続層	6
トナーの 製造例 10	トナー(J)	4.4	0.989	0.019	0.8	球状 0.33	連続層	5
トナーの 製造例 11	トナー(K)	4.9	0.963	0.033	16	球状 0.67	不連続層	11
トナーの 製造例 12	トナー(L)	5.1	0.965	0.036	19	紡錘状 0.05	不連続層	4
比較用トナー の製造例 1	比較用 トナー(e)	5.2	0.972	0.030	14	紡錘状 0.14	連続層	2
比較用トナー の製造例 2	比較用 トナー(f)	5.0	0.974	0.029	16	紡錘状 0.11	連続層	4
比較用トナー の製造例 3	比較用 トナー(g)	4.9	0.955	0.032	29	微分散 0.03	(存在せず)	4
比較用トナー の製造例 4	比較用 トナー(h)	5.1	0.946	0.043	35	微分散 ≤0.01	(存在せず)	3

【0244】(シアントナーの製造例2) 着色剤として  
「C. I. Pigment Blue 15:3」6質  
量部を用いる以外は、前記トナーの製造例7と同様にし  
てシアントナー用重合体粒子を得た後、シアントナー

(C-2)を調製した。

【0245】(イエロートナーの製造例2) 着色剤とし  
て「C. I. Pigment Yellow 93」8  
質量部を用いる以外は、前記トナーの製造例7と同様に

してイエロートナー用重合体粒子を得た後、イエロートナー(Y-2)を調製した。

【0246】(ブラックトナーの製造例2)着色剤として疎水化処理を施した磁性微粒子(平均粒径=0.2μm)80質量部用いる以外は、前記トナーの製造例7と同様にしてブラックトナー用重合体粒子を得た後、ブラックトナー(Bk-2)を調製した。

【0247】(実施例8)実施例1で用いた画像形成装置の定着装置を、分離爪やオフセット防止用液体の塗布機構が配設されていない、図3に示したフィルム方式の加熱加圧手段に交換して用いた。

【0248】耐熱性エンドレスフィルムには、転写材との接触面にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ60μmのポリイミドフィルムを用い、加圧ローラーには、SUS製の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコーンゴムの発泡体の弹性層、更にプライマー層を介しながらジメチルシリコーンゴムの弹性層と厚さ20μmのPTFEの表面層を設けたものを用いた。

【0249】また、耐熱性エンドレスフィルムの内部には、加熱体としてヒータ基板に発熱抵抗体をスクリーン印刷し、耐熱性の表面保護層を設けた低熱容量線状加熱体を配設し、加熱加圧手段の作動時に定着ローラーの表面温度が170℃となるようにし、更に耐熱性エンドレスフィルムを介して上記加熱体と加圧ローラーには98N(10kgf)の当接圧を加え、幅5mmのニップ部が形成されるよう設定した。

【0250】上記の画像形成装置のプロセスカートリッジの現像器部分には、トナー担持体としてカーボンブラックを分散させて抵抗を調整したジメチルシリコーンゴムからなる中抵抗ゴムローラーを用い、感光体ドラムと接触するように改造し、トナーの製造例7で得られたトナー(G)を投入し、12枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で実施例1と同様にしてプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像と加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチングについて評価した。

【0251】これらの評価結果を表6にまとめて示した。

【0252】(実施例9~13)上記トナー(H)~(L)を各々用いることを除いては、実施例8と同様に評価した。

【0253】これらの評価結果を表6にまとめて示した。

【0254】(比較例5~8)上記比較用トナー(e)~(h)を各々用いることを除いては、実施例8と同様に評価した。

【0255】これらの評価結果を表6にまとめて示した。

【0256】上記実施例、及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0257】[評価項目]

<1>細線再現性

表3に示した場合に準じる。

【0258】<2>画像剥がれ  
表3に示した場合に準じる。

【0259】<3>画像耐光性  
表3に示した場合に準じる。

【0260】<4>投影画像の色再現性  
表3に示した場合に準じる。

【0261】<5>飛散したトナーの付着による画像形成装置内の汚染の程度

表3に示した場合に準じる。

【0262】<6>フィルム方式定着器とのマッチング  
プリントアウト試験終了後、耐熱性エンドレスフィルムの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A: トナーの固着は未発生

B: 紙粉による汚染が発生しているが、トナーの固着は殆ど見られない

C: 紙粉による汚染や端部へのトナーの固着が見られるが、定着画像への影響は軽微である

D: プリントアウト試験中にプリントアウト画像の巻き付きが発生

【0263】

【表6】

評価結果一覧

トナー No.	ノード	プリントアウト画像評価					飛散けによる 装置内汚染	フィルム方式 定着器との マッチング		
		細線の 再現性	画像 剥がれ	画像 耐光性	投影画像					
					目視	色空間立体の 体積				
実施例 8	(G)	A	A	A	A	A	A	A		
実施例 9	(H)	A	A	A	A	A	A	A		
実施例 10	(I)	A	B	B	A	A	A	B		
実施例 11	(J)	B	C	A	B	B	B	C		
実施例 12	(K)	B	B	B	C	B	B	B		
実施例 13	(L)	C	C	C	C	C	C	C		
比較例 5	(e)	C	D	A	C	C	C	D		
比較例 6	(f)	C	B	D	D	D	D	C		
比較例 7	(g)	D	B	A	D	D	D	D		
比較例 8	(h)	D	B	D	D	D	D	D		

【0264】(実施例14)実施例1で用いた画像形成装置の定着装置を、分離爪やオフセット防止用液体の塗布機構が配設されていない、図4に示した電磁誘導方式の加熱加圧手段に交換して用いた。

【0265】耐熱性エンドレスフィルムには、厚み50μmの円筒状のニッケルフィルム材を電磁誘導発熱する抵抗体層とし、その外周面をジメチルシリコーンゴムからなる弹性層とPFAからなる離型層で被覆した3層構造のものを用い、一方、加圧ローラーには、SUS製の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコーンゴムの発泡体の弹性層、更にプライマー層を介しながらジメチルシリコーンゴムの弹性層と厚さ50μmのPFAチューブによる表面層を設けたものを用いた。

【0266】また、円筒状の耐熱性エンドレスフィルムの内部には磁界発生手段を配設し、加熱加圧手段の作動時に耐熱性エンドレスフィルムの表面温度が180℃となるようにし、更に耐熱性エンドレスフィルムを介して上記磁界発生手段と加圧ローラーには245N(25kgf)の当接圧を加え、幅6mmのニップ部が形成されるように設定した。

【0267】上記の画像形成装置のプロセスカートリッジにトナーの製造例7で得られたトナー(G)を投入し、単色モードにより12枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で実施例1と同様にしてプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像と加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチングについて評価した。

【0268】これらの評価結果を表7にまとめて示した。

【0269】(実施例15~19)上記トナー(H)~(L)を各々用いることを除いては、実施例14と同様に評価した。

【0270】これらの評価結果を表7にまとめて示した。

【0271】(比較例9~12)上記比較用トナー(e)~(h)を各々用いることを除いては、実施例14と同様に評価した。

【0272】これらの評価結果を表7にまとめて示した。

【0273】上記実施例、及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

#### 【0274】[評価項目]

<1>細線再現性

表3に示した場合に準じる。

【0275】<2>画像剥がれ

表3に示した場合に準じる。

#### 【0276】<3>画像耐光性

表3に示した場合に準じる。

【0277】<4>投影画像の色再現性

表3に示した場合に準じる。

【0278】<5>飛散したトナーの付着による画像形成装置内の汚染の程度

表3に示した場合に準じる。

【0279】<6>電磁誘導方式定着器とのマッチング  
プリントアウト試験終了後、耐熱性エンドレスフィルムの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A:トナーの固着は未発生

B:紙粉による汚染が発生しているが、トナーの固着は殆ど見られない

C:紙粉による汚染や端部へのトナーの固着が見られるが、定着画像への影響は軽微である

D:プリントアウト試験中にプリントアウト画像の巻き付きが発生

【0280】

【表7】

## 評価結果一覧

トナーNo.		プリントアウト画像評価					飛散けによる装置内汚染	電磁誘導方式定着器とのマッチング		
		細線の再現性	画像剥がれ	画像耐光性	投影画像					
					目視	色空間立体の体積				
実施例14	(G)	A	A	A	A	A	A	A		
実施例15	(H)	A	A	A	A	A	A	A		
実施例16	(I)	A	B	B	A	A	A	B		
実施例17	(J)	B	C	A	B	B	B	C		
実施例18	(K)	B	B	B	C	B	B	B		
実施例19	(L)	C	C	C	C	C	C	C		
比較例9	(e)	C	D	A	C	C	C	D		
比較例10	(f)	C	B	D	D	D	D	C		
比較例11	(g)	D	B	A	D	D	D	D		
比較例12	(h)	D	B	D	D	D	D	D		

【0281】(比較例13) 上記比較用トナー(e)～(h)を用い、耐熱性エンドレスフィルム表面にオフセット防止用液体としてジメチルシリコーンオイルの塗布ローラーを配設し、トナー画像との接触面に塗布されるジメチルシリコーンオイルの消費量が0.025～0.030mg/cm<sup>2</sup>となるよう設定したところ、残留トナーの固着やプリント画像の巻き付きが防止された。

【0282】この状態でプリントアウト試験を続行したところ、得られた画像はベタ付き感や光沢のあるものであった。また、転写材としてトランスペアレンシーフィルムを用いた場合、オーバーヘッドプロジェクターによる投影像にはジメチルシリコーンオイルによる疊りを感じ、所望の色再現が得られなかった。

## 【0283】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、少なくともキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤とを含有する乾式トナーにおいて、該トナー中のキナクリドン系着色剤とモノアゾ系着色剤を好ましく選択／配合することによって、トナーの現像特性、色調、耐光性及び帯電特性等をバランス良く改善し、更には画像形成装置とのマッチングも良好なものとすることが可能となる。その結果、種々の転写材への適応を可能とし、画像形成装置の性能を長期にわたって損なうことなく、色再現性に優れ、高解像度で高精細なフルカラー画像を入手することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた熱ローラー方式の加熱加圧手段の概略的説明図である。

【図2】分離爪を有する熱ローラー方式を用いた加熱加圧手段であって、ブラシ状のクリーニングローラーを具備したもの(a)と、オフセット防止用液体を含浸させたクリーニングローラーを具備したもの(b)を示す概

略的説明図である。

20 【図3】本発明の実施例に用いたフィルム方式を用いた加熱加圧手段の要部の分解斜視(a)と、拡大横断(b)を示す説明図である。

【図4】本発明の実施例に用いた電磁誘導方式の加熱加圧手段の概略的説明図である。

【図5】ワックス成分を内包化しているトナー粒子の断面の一例を示す模式図である。

【図6】細線の再現性と定着状態を評価する為のライン画像の説明図である。

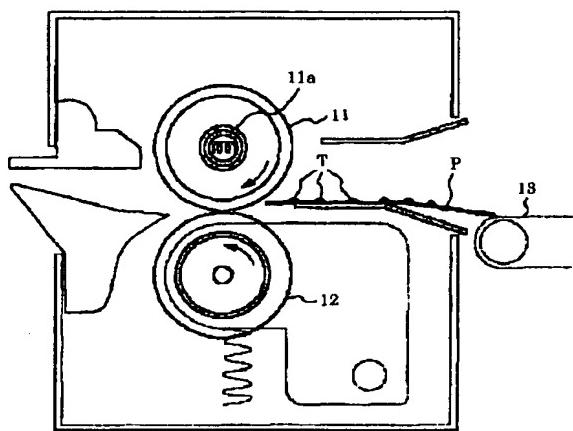
## 【符号の説明】

- 30 1 1 回転加熱部材(加熱ローラー)
  - 1 1 a 加熱体(ヒーター)
  - 1 2 回転加圧部材(加圧ローラー)
  - 1 3 搬送ベルト
- 3 0 ステー
- 3 1 加熱体
  - 3 1 a ヒーター基板
  - 3 1 b 発熱体
  - 3 1 c 表面保護層
  - 3 1 d 檜温素子
- 40 3 2 エンドレスフィルム
- 3 3 加圧ローラー
- 3 4 コイルばね
- 3 5 フィルム端部規制フランジ
- 3 6 給電コネクター
- 3 7 断電部材
- 3 8 入口ガイド
- 3 9 出口ガイド(分離ガイド)
- 4 0 励磁コイル
- 4 2 コイル芯材(磁性体)
- 50 4 7 エンドレスフィルム

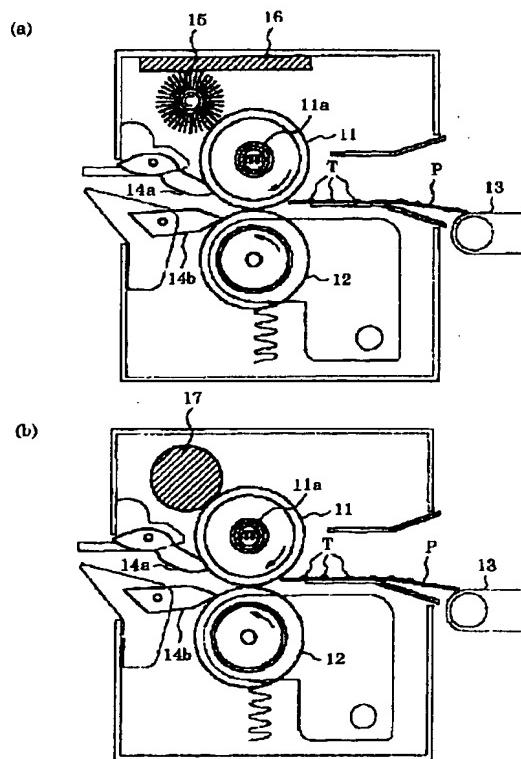
N ニップ  
T トナー画像

P 転写材

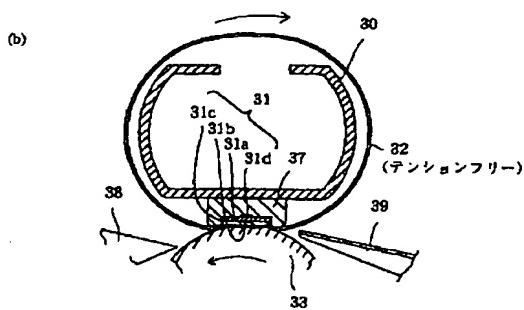
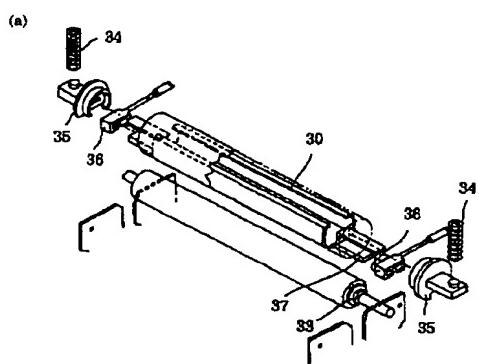
【図1】



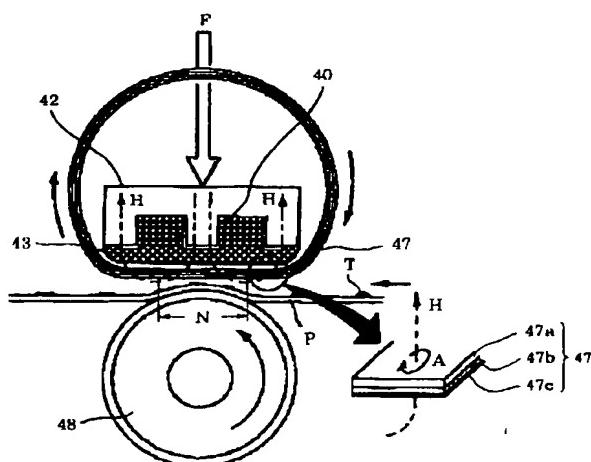
【図2】



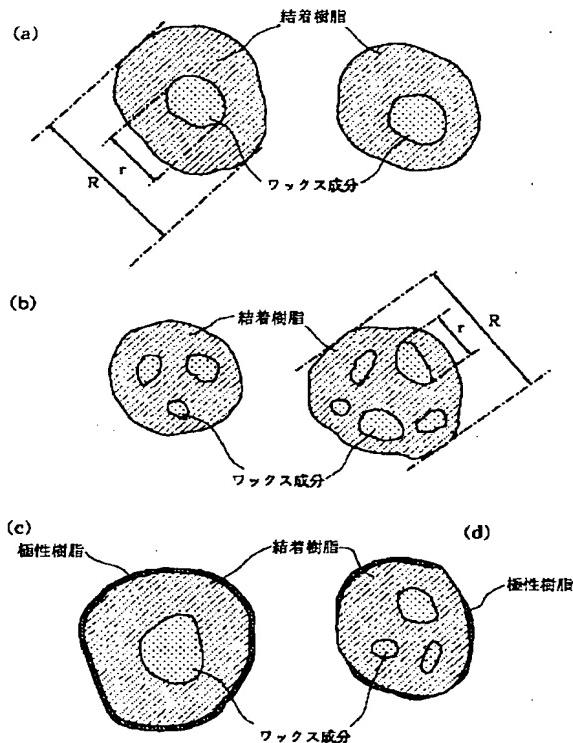
【図3】



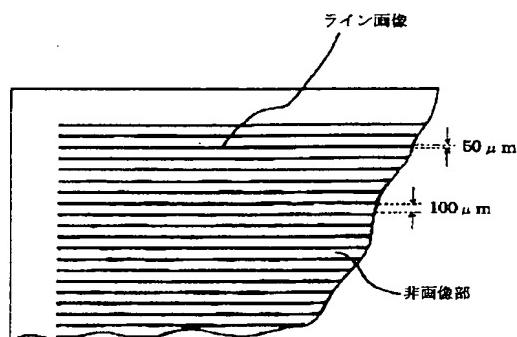
【図4】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年1月23日(2002.1.2)

3)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

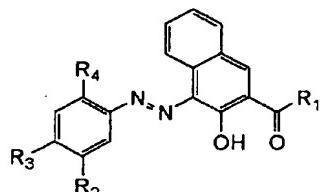
【補正方法】変更

## 【補正内容】

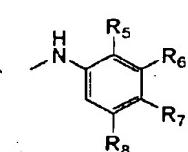
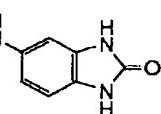
【請求項3】モノアゾ系着色剤が、下記構造式[2]で示される顔料組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乾式トナー。

## 【化2】

... 構造式[2]



## 【化3】

[ R<sub>1</sub> は、 -OH 、 -NH<sub>2</sub> 、

(式中、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、及びアミド基の群から選ばれる置換基を示す。)の群から選ばれる置換基を示し、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン

基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミド基、アニリド基、スルホニル基、及びスルファモイル基の群から選ばれる置換基を示す。]

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

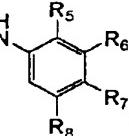
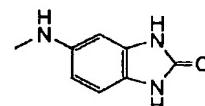
【0029】一方、特開平11-52625号公報ではC. I. Pigment Red 48類に分類される赤色顔料とL\*a\*b\*表色系においてb\*値が-5以下であるキナクリドン系顔料等の赤色顔料を全顔料に対して、2~30質量%の混合比率で併用することにより、良好なマゼンタ色のトナーが得られ、トナーの帯電特性や耐



... 構造式[2]

【化6】

[ R<sub>1</sub> は、-OH 、 -NH<sub>2</sub> 、



(式中、R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、及びアミド基の群から選ばれる置換基を示す。)の群から選ばれる置換基を示し、R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>は、水素原子、もしくはハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アミド基、アニリド基、スルホニル基、及びスルファモイル基の群から選ばれる置換基を示す。]

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】これらの中でも、上記構造式[2]中、R<sub>2</sub>は、-H、-Cl、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、-CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONH<sub>2</sub>、-CONHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、-CONH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>で、R<sub>3</sub>は、-H、-Cl、-

光性が向上し、更には定着ローラーへの耐熱性を改善させる方法が開示されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】

【化5】

CH<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CONH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>、-NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>で、R<sub>4</sub>は、-H、-Cl、-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-COOCH<sub>3</sub>の群から選ばれる置換基であることが好ましく、また、R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>は、-H、-Cl、-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、-NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>の群から選ばれる置換基であることが好ましい。特に、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 31、C. I. Pigment Red 146、C. I. Pigment Red 147、C. I. Pigment Red 150、C. I. Pigment Red 176、C. I. Pigment Red 184、又はC. I. Pigment Red 269(それぞれカラーインデックス第4版記載の名称による)が、上記キナクリドン系着色剤の再凝集抑制による分散性の改善、更には発色性や帯電性の向上等の点から好ましく用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 勝田 恭史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 AA15 AA21 AB02 CA14

CA21 EA05 EA07 EA10 FB01

FB02

2H033 AA11 AA32 BA25 BA43 BA46

BA58 BB17 BE03 BE06